

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ж. С. Шашок, А. В. Касперович

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

**Тексты лекций
для студентов специальности 1-48 01 02
«Химическая технология органических веществ,
материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05
«Технология переработки эластомеров»**

Минск 2009

УДК 678.074(075.8)
ББК 35.728я7
Ш 32

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

заведующий кафедрой технологии переработки полимеров
Воронежской государственной технологической академии,
заслуженный изобретатель, академик МАНЭБ, профессор,
доктор технических наук *Ю. Ф. Шутин*;
заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений БГУ
профессор, доктор химических наук *Л. П. Круль*

Шашок, Ж. С.

Ш 32 Технология эластомеров : тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 05 «Технология переработки эластомеров» / Ж. С. Шашок, А. В. Касперович. – Минск : БГТУ, 2009. – 112 с.
ISBN 978-985-434-858-2.

В текстах лекций рассмотрена сущность основных физико-химических процессов, протекающих при получении и эксплуатации резиновых изделий. Представлены сведения об ингредиентах, входящих в рецептуры эластомерных композиций. Приведены структурные формулы соединений, используемых при разработке составов резиновых смесей, дана их характеристика, а также перечислены торговые названия ингредиентов, применяемых в отечественной промышленности.

УДК 678.074(075.8)
ББК 35.728я7

ISBN 978-985-434-858-2

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Технология эластомеров» является одним из важнейших при подготовке инженеров-химиков-технологов по специализации «Технология переработки эластомеров».

При разработке и получении любого резинотехнического изделия необходимо обладать знаниями о структуре и свойствах каучуков, ингредиентов, входящих в состав эластомерной композиции, а также о влиянии ряда факторов, оказывающих воздействие на свойства резиновых смесей и резин в условиях переработки и эксплуатации.

Тексты лекций включают материал:

- вулканизация эластомеров. В данной главе приведены теоретические представления о формировании пространственной структуры вулканизатов, дана характеристика наиболее используемых вулканизирующих агентов, рассмотрена классификация ускорителей, а также описано влияние структуры поперечных связей на технические свойства вулканизатов;

- противостарители. Приведены механизмы старения каучуков и резин, а также механизмы защитного действия противостарителей различных классов;

- наполнители. Рассмотрено влияние наполнителя на технологические свойства резиновых смесей и технические свойства вулканизатов. Приведена современная классификация марок технического углерода. Представлены сведения о минеральных и органических наполнителях;

- пластификаторы. В данной главе дана сущность пластификации полимеров, приведена классификация пластификаторов и их характеристики.

В лекциях очень подробно рассмотрены вопросы выбора ингредиентов при разработке рецептур резиновых смесей исходя из эксплуатационных требований, предъявляемых к изделиям из эластомеров.

Данное пособие содержит характеристики наиболее применяемых в отечественной резиновой промышленности ингредиентов различного назначения.

В текстах лекций нашли отражение последние достижения в области технологии эластомеров, опубликованные в учебниках стран СНГ и периодической печати.

1. ВУЛКАНИЗАЦИЯ И ВУЛКАНИЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Сущность процесса вулканизации и изменение свойств каучуков в процессе вулканизации

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является соединение (сшивание) макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в единую пространственную вулканизационную сетку. Под термином «вулканизация» в настоящее время понимают не только химическую реакцию образования сетчатой структуры, но и технологический процесс.

Вулканизация является заключительным технологическим процессом при производстве резиновых изделий. До вулканизации в смеси преобладают пластические свойства, которые первоначально необходимы для осуществления таких технологических процессов, как изготовление резиновых смесей, а также разнообразных процессов формования. После того, как пластичной резиновой смеси придана необходимая форма изделия, она подвергается вулканизации.

В результате вулканизации пластичность практически исчезает, а появляется эластичность. Происходит резкое повышение прочности. Например, у резиновой смеси из натурального каучука (НК) прочность примерно 1 МПа, а у вулканизата достигает 35 МПа. При этом также увеличивается твердость резины. Высокими становятся также показатели сопротивления на раздир, износостойкость, сопротивления действию многократных деформаций, резко снижаются гистерезисные потери.

Вулканизация заключается в том, что резиновые смеси, содержащие вулканизирующие агенты, подвергают нагреванию при температурах от 140°C до 170°C в течение определенного времени. При этом выбор времени и температуры вулканизации зависит от природы каучука и состава вулканизирующей системы. Превращение каучука в резину может происходить под действием ионизирующих излучений при пониженных температурах или при нагревании в присутствии органических пероксидов, фенолформальдегидных смол и т. д.

Одна из первых теорий вулканизации была предложена Вебером. Он установил, что при вулканизации происходит химическая реакция присоединения серы к каучуку, причем конечным продуктом присоединения является сульфид состава $(C_5H_8S)_n$.

В 1910 г. Оствальд выдвинул теорию, рассматривающую вулканизацию как физическое явление, основой которого является адсорбция серы каучуком. Химическому взаимодействию серы с каучуком Оствальд придал второстепенное значение.

Указанные теории имели ряд недостатков, поэтому были предприняты многочисленные дальнейшие исследования этого процесса.

С развитием химии высокомолекулярных соединений возникла так называемая «мостичная» теория вулканизации. Согласно этой теории сера образует при вулканизации поперечные связи («мостики») между макромолекулами каучука, поэтому для вулканизата характерна трехмерная сетчатая структура.

Образование поперечных связей между молекулами каучука при вулканизации происходит постепенно. Одной из характеристик образующейся пространственной сетки является среднечисловая молекулярная масса отрезков цепей полимера между соседними узлами сетки вулканизата. Плотность сшивания, т. е. количество поперечных связей в единице объема вулканизата ν , определяется как

$$\nu = \frac{\rho}{2M_c}$$

где ρ – плотность вулканизата; M_c – среднечисловая молекулярная масса отрезков цепей полимера между соседними узлами сетки вулканизата.

В процессе образования пространственной структуры с увеличением степени поперечного сшивания происходит уменьшение M_c и соответственно увеличение ν . С изменением степени поперечного сшивания происходит постепенное изменение свойств вулканизатов.

Изменение прочности зависит от содержания присоединенной серы (рис. 1), а значит, и от густоты вулканизационной сетки. Сначала (до содержания связанной серы около 5%) происходит увеличение прочности при растяжении вулканизатов. Такой вулканизат имеет свойства мягкой резины.

При дальнейшем увеличении содержания связанной серы (до 9–10%) прочность вулканизатов снижается, материал становится жестким, кожеподобным. Если содержание связанной серы еще больше увеличивать (до 30–50%), то прочность вулканизата снова возрастает, и он превращается в твердый эбонит.

Повышение прочности на первом участке кривой объясняется увеличением числа молекулярных цепей, ответственных за напряжения. При достижении определенной степени сшивания расстояние между

некоторыми узлами в результате неравномерности сшивания становится слишком малым, что затрудняет ориентацию молекулярных цепей при растяжении, приводит к локальным перенапряжениям и, следовательно, к разрыву цепей в этих местах. Дальнейшее увеличение прочности связано с переходом от высокоэластической деформации к упругой, и прочность в этом случае будет обусловлена чисто химическими связями.



Рис. 1. Влияние содержания связанной серы на прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве:
1 – относительное удлинение при разрыве;
2 – условная прочность при растяжении

С увеличением густоты вулканизационной сетки относительное и остаточное удлинения уменьшаются до очень малых значений, характерных для хрупких материалов. При этом эластичность изменяется по сложной зависимости: максимум эластических свойств проявляется при такой густоте вулканизационной сетки, при которой наблюдается максимум прочности для мягких резин. Кроме того, набухание резины в растворителях уменьшается пропорционально увеличению степени сшивания.

Для получения резин с заданным комплексом свойств необходимо обеспечить определенную степень поперечного сшивания каучуков путем введения в резиновые смеси определенного количества вулканизирующих веществ. При этом число образовавшихся поперечных связей будет зависеть от природы каучука, природы и содержания вулканизирующего вещества, условий вулканизации.

К вулканизирующим веществам относятся компоненты резиновых смесей, осуществляющие в процессе вулканизации сшивание макромолекул каучука в пространственную структуру, – это сера, некоторые органические полисульфиды, диамины, органические пероксиды, хиноны и их производные, diaзосоединения, оксиды некоторых металлов (цинка, свинца, кадмия, магния), различные смолы и др.

В связи с тем, что в промышленности находят все большее применение синтетические каучуки новых типов, из которых многие не вулканизуются серой, число соединений, используемых в качестве вулканизующих веществ, значительно возросло. Однако до настоящего времени массовая продукция резиновой промышленности (шины, резиновые технические изделия, обувь) изготавливается, главным образом, из непредельных каучуков, вулканизуемых серой в присутствии ускорителей. Степень (плотность) поперечного сшивания при вулканизации можно определить по величине равновесного модуля или по степени набухания вулканизатов.

Характер изменения свойств резиновой смеси в процессе вулканизации. Оптимум, плато и реверсия вулканизации

Особенностью процесса вулканизации резиновой смеси в присутствии серных вулканизующих систем, которые наиболее распространены в промышленности, является то, что ряд свойств изменяется по кинетическим кривым с экстремальными точками, т. е. с точками максимума и минимума. Экстремальный характер наиболее характерен для цис-1,4 изопреновых каучуков.

Типичные кривые, характеризующие изменения физико-механических свойств при вулканизации НК и бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК серой в присутствии ускорителя вулканизации, введенного в необходимом количестве, представлены на рис. 2 и рис. 3.

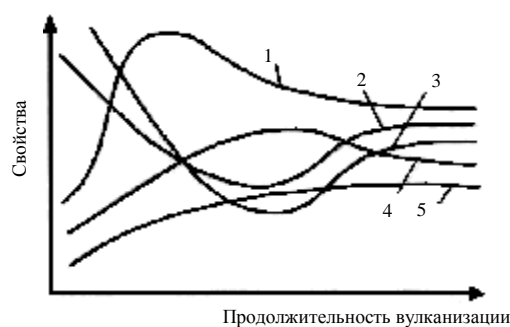


Рис. 2. Изменение физико-механических свойств резиновых смесей на основе НК в процессе вулканизации:

- 1 — условная прочность при растяжении; 2 — относительное удлинение при разрыве;
3 — набухание в растворителе; 4 — эластичность; 5 — твердость

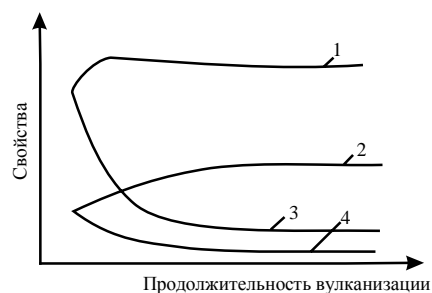


Рис. 3. Изменение физико-механических свойств резиновых смесей на основе СКС-30 АРК в процессе вулканизации:
1 – условная прочность при растяжении; 2 – модуль эластичности;
3 – относительное удлинение при разрыве; 4 – остаточное удлинение

При рассмотрении кривых можно обнаружить, что свойства изменяются с разной скоростью и значения максимумов и минимумов на разных кривых не всегда совпадают. Тем не менее, в течение некоторого времени при вулканизации сохраняются постоянными большинство показателей оптимальных эксплуатационных свойств резин.

Наименьшая продолжительность вулканизации, за которую достигаются оптимальные показатели основных физико-механических свойств вулканизатов, называется **оптимумом вулканизации**. Продолжительность периода вулканизации, в течение которого сохраняются оптимальные или близкие к ним показатели, носит название **плато вулканизации**.

Процесс вулканизации очень сложный. Помимо основного процесса образования поперечных связей в результате взаимодействия полимера с вулканизирующим агентом происходят и побочные химические процессы – циклизации и модификации полимерных цепей, перегруппировки образовавшихся вулканизационных связей, термическая и окислительная деструкции цепей полимера и вулканизационных связей. По мере истощения вулканизирующего агента и замедления процесса структурирования роль побочных процессов возрастает, что может привести к ухудшению свойств вулканизата при увеличении продолжительности процесса вулканизации, т. е. к перевулканизации, или **реверсии**. С технической точки зрения изменение свойств вулканизата, следующее за оптимумом вулканизации, нежелательно.

В оптимуме вулканизации максимальные или лучшие показатели характерны для прочности при растяжении, напряжения при удлинении,

сопротивления истиранию, устойчивости вулканизата к старению. Однако показатели таких свойств, как сопротивление раздиру или сопротивление образованию и разрастанию трещин при многократных деформациях более высоки у недовулканизованных образцов.

Показатели таких свойств, как эластичность по отскоку, морозостойкость и озоностойкость, устойчивость к набуханию, остаточное удлинение и накопление остаточных деформаций при сжатии, динамический гистерезис имеют лучшие значения в области слабой перевулканизации. Влияние степени вулканизации на свойства резин существенно зависит от природы каучука.

Характер изменения напряжения при заданном удлинении в процессе вулканизации при определенном содержании вулканизующего агента в резиновой смеси представлен на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость напряжения f_E при заданном удлинении от продолжительности вулканизации

Кинетика вулканизации до достижения оптимума (точка В) характеризуется индукционным периодом, или периодом подвулканизации (АВ), и главным периодом (ВВ). Индукционный период определяет длительность нахождения резиновой смеси в вязкотекучем состоянии от начала нагревания до начала структурирования.

Для получения изделия с оптимальными свойствами необходимо, чтобы индукционный период был достаточно продолжительным, главный период – очень коротким, плато вулканизации (ВГ) – очень широким. АВ'ВГ' – идеальная кривая изменения напряжения при удлинении в процессе вулканизации.

Наличие максимума на кинетической кривой изменения прочности при вулканизации каучуков, склонных к термоокислительной деструкции (НК, СКИ-3), может быть объяснено тем, что по мере расходования серы в процессе вулканизации скорость структурирования уменьшается, в результате чего проявляются в большей степени побочные реакции,

т. е. деструкция поперечных связей, молекул каучука и т. д. Стадия вулканизации, когда скорость деструкции больше скорости структурирования, рассматривается как стадия реверсии вулканизации.

Для каучуков, стойких к термоокислительной деструкции (бутадиен-стирольные (БСК), бутадиен-нитрильные (БНК), хлоропреновые (ХПК) и др.), характер кинетических кривых может отличаться от кривых для изопреновых каучуков. Как правило, для таких каучуков падение прочности после оптимума менее заметно.

Одним из наиболее существенных факторов, обуславливающих продолжительность вулканизации и определяющих качество изделия, а также производительность труда при их производстве, является скорость вулканизации.

Методы определения скорости и оптимума вулканизации

Главным фактором, определяющим скорость вулканизации, является скорость образования поперечных связей, которая может быть определена как химическими, так и физическими методами.

К химическим методам относятся различные способы определения скорости присоединения вулканизирующего агента, например серы, в процессе вулканизации. Обычно химические методы применяются для лабораторных исследований.

Так как в процессе вулканизации происходит связывание полимера в непрерывную пространственную структуру, то он теряет способность к растворению в различных растворителях и приобретает способность к ограниченному набуханию. Набухание определяется как взаимодействием полимер – растворитель, так и густотой вулканизационной сетки. Зависимость скорости изменения набухания от продолжительности вулканизации характеризует скорость вулканизации, а минимальное значение набухания свидетельствует об оптимуме вулканизации.

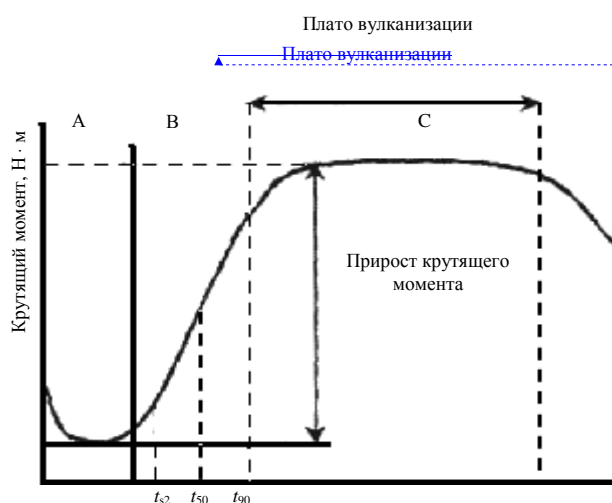
Скорость процессов деструкции и структурирования при вулканизации можно оценить методом золь-гель-анализа, который сводится к определению изменения содержания растворимой (золь) и нерастворимой (гель) фракций, а также степени набухания последней в растворителе. На основании теории строения сеток, используя метод золь-гель-анализа, можно определить среднечисловую молекулярную массу отрезков цепи, количество поперечных связей в единице объема вулканизата и другие величины, характеризующие изменение параметров вулканизационной сетки в процессе вулканизации.

Одним из наиболее распространенных и важнейших методов оценки скорости и оптимума вулканизации является определение физико-механических свойств в зависимости от продолжительности процесса.

Скорость вулканизации может быть определена по времени достижения оптимума вулканизации, а также по изменению некоторых свойств. На основании анализа кинетических кривых определяют технический оптимум и плато вулканизации при данной температуре (пределы продолжительности вулканизации, в течение которой сохраняются оптимальные или близкие к ним свойства резины).

Методы определения скорости и оптимума вулканизации по изменению физико-механических свойств достаточно трудоемки, поэтому широко распространены методы определения скорости вулканизации по изменению вязкости резиновой смеси (на сдвиговых ротационных вискозиметрах) и изменению динамического модуля сдвига (на вулканометрах и реометрах) в зависимости от продолжительности прогрева резиновой смеси при температуре вулканизации.

Применение вулканометров и реометров позволяет достаточно быстро оценить также такие важнейшие кинетические характеристики вулканизации, как период вулканизации, скорость вулканизации в главном периоде, время достижения оптимума вулканизации, плато вулканизации (рис. 5).



Отформатировано: Шрифт: 8 пт

Время, мин

Рис. 5. Основные характеристические точки реометрической кривой

Для оценки технологических и вулканизационных свойств резиновых смесей используется, прежде всего, основная реометрическая кривая, дающая информацию о продолжительности индукционного периода вулканизации, продолжительности вулканизации до достижения оптимума, плато вулканизации. В приборах нового поколения эта информация выдается как в графическом, так и в математически обработанном цифровом виде. Кроме основной информации, из результатов реометрических испытаний могут быть извлечены и дополнительные данные, позволяющие более полно охарактеризовать и спрогнозировать технологические свойства резиновых смесей и свойства вулканизатов, а также глубже проникнуть в механизм процесса вулканизации.

Геометрическую кривую условно можно разделить на три области. Область А характеризует вязкость резиновой смеси, область В – процесс вулканизации и скорость его протекания, область С – физические свойства вулканизатов (твердость, модуль, плотность сшивки).

Плато вулканизации зависит от температуры, которая влияет на механические свойства резинового изделия, а его ширина зависит от того, как быстро происходит реверсия. Реверсия в значительной мере зависит от каучуковой основы резиновой смеси и состава вулканизирующей системы.

Показатель скорости вулканизации пропорционален средней кру-

тизне растущей ветви вулканизационной кривой. Крутящий момент, регистрируемый реометром, пропорционален модулю сдвига резиновой смеси при температуре испытания.

Факторы, влияющие на время достижения оптимума вулканизации

Таким образом, время достижения оптимума вулканизации зависит от:

1. Природы эластомера и, прежде всего, при серной вулканизации резиновой смеси от его насыщенности.
2. Природы компонентов вулканизирующей группы и их количественного содержания. С увеличением концентрации в серных вулканизирующих системах серы, ускорителей и активаторов скорость реакции вулканизации увеличивается и, следовательно, уменьшается время достижения оптимума вулканизации.
3. Температуры вулканизации. Чем выше температура вулканизации, тем выше скорость вулканизации и меньше время достижения оптимума.

Зависимость скорости вулканизации от температуры обычно выражают **температурным коэффициентом вулканизации K_{10}** , который определяют как отношение промежутков времени, необходимых для получения одинаковой степени вулканизации при двух температурах, отличающихся на 10°C:

$$K_{10} = \tau_1 / \tau_{1+10},$$

где τ_1 – время вулканизации; τ_{1+10} – время вулканизации при температуре, отличающейся на 10°C.

Температурный коэффициент вулканизации колеблется от 1,8 до 2,5 и зависит от состава резиновой смеси и от температуры вулканизации, при которой он определяется.

Для расчета изменения скорости вулканизации в зависимости от температуры принимают, что скорость вулканизации при изменении температуры на 10°C изменяется приблизительно в 2 раза.

Влияние природы поперечных связей на свойства вулканизатов

В процессе вулканизации различными вулканизирующими агентами химическая природа образующихся поперечных связей может различаться. Природа вулканизационных связей оказывает существенное влияние на свойства вулканизата. Это влияние обусловлено, с одной стороны, длиной поперечной связи, а с другой стороны, устойчивостью образовавшейся связи при действии тепла и химических агентов. Так, например, при вулканизации серой образуются различные связи:

Тип связи	Энергия связи, кДж/моль	Тип связи	Энергия связи, кДж/моль
$-C-S_x-C-$	< 270	$-C-S-C-$	286
$-C-S-S-C-$	270	$-C-C-$	353

Это приводит к различию в теплостойкости и стойкости к старению получающихся вулканизатов. Полисульфидные связи, склонные под действием тепла и химических агентов к распаду и перегруппировке, ухудшают теплостойкость вулканизатов, способствуют накоплению остаточной деформации под действием постоянных напряжений, уменьшают стойкость к перевулканизации.

При увеличении длины поперечной связи до определенной величины облегчается перегруппировка молекулярных цепей под действием механических напряжений. Это объясняет повышенные прочностные свойства, эластичность и сопротивление образованию трещин при многократных деформациях у резин, содержащих более длинные полисульфидные поперечные связи по сравнению с углерод-углеродными.

Как правило, наилучшим комплексом физико-механических свойств обладают вулканизаты, содержащие поперечные связи различной химической природы.

Одновременно на свойства вулканизатов оказывает влияние распределение вулканизационных связей в структуре вулканизата.

Радиационная вулканизация

При действии ионизирующих излучений высокой энергии на полимеры происходит их ионизация. В результате ряда превращений первично образовавшиеся ионы и свободные электроны преобразуются в радикалы и ион-радикалы, взаимодействие которых, в свою очередь, приводит к сложным химическим реакциям – деструкции, структурированию, циклизации, изомеризации, выделению газообразных продуктов и др.

Направление этих реакций зависит от природы полимера и ингредиентов, входящих в состав полимерной композиции. Преобладающими реакциями под действием ионизирующих излучений (например, γ -излучения) являются реакции структурирования. Однако в каучуках, содержащих четвертичные атомы углерода (бутилкаучук, полиизобутилен), преобладают процессы деструкции.

При структурировании каучуков во время облучения образуются углерод-углеродные поперечные связи, подобные связям, образующимся при вулканизации пероксидами, и получают теплостойкие вулканизаты.

Наиболее склонны к сшиванию под действием γ -излучения каучуки, содержащие боковые винильные группы (например, натрийбутадиеновый каучук СКБ). Высокой способностью к радиационной вулканизации обладают также бутадиен-нитрильные и силоксановые каучуки.

По эффективности образования вулканизационной сетки каучуки располагаются в следующий нисходящий ряд:



Радиационная вулканизация может проводиться без нагревания и в отсутствие вулканизующих агентов. Однако для обеспечения комплекса технологических и эксплуатационных свойств резин в каучук вводят наполнители, пластификаторы и противостарители. Большую роль играют наполнители, особенно технический углерод, который, вероятно, образует с каучуком химические связи.

Вследствие высокой проникающей способности некоторых видов радиации можно получать однородные массивные изделия. Недостаток радиационных вулканизатов – более низкая прочность резин в сравнении с серными резинами и необходимость применения специальных установок для радиационной вулканизации.

В настоящее время в промышленности радиационная вулканизация осуществляется для кабельной изоляции (на основе полиэтилена) с целью повышения ее теплостойкости. При этом вулканизация осуществляется в электронном ускорителе путем пропускания вулканизуемого изделия на транспортной ленте через полосу облучения.

1.1. Вулканизирующие агенты

1.1.1. Сера. Различные виды серы

Самым старым и широко распространенным вулканизирующим агентом является сера, которая применяется для вулканизации каучуков, содержащих двойные связи. Сера имеет несколько аллотропных форм: α , β , μ .

Ромбическая сера имеет плотность 2070 кг/м^3 , температуру плавления $112,8^\circ\text{C}$ и она легко растворяется в сероуглероде. Растворимость серы в каучуке ограничена и зависит от природы каучука и температуры. Например, растворимость серы в НК при 25°C составляет $1,3 \text{ г/100 г}$ каучука, при температуре 50°C растворимость серы увеличивается и составляет $3,3 \text{ г/100 г}$ каучука. Что касается растворимости серы в синтетических каучуках, то она ниже.

При медленном охлаждении расплавленной серы образуется β -форма – моноклинная сера, представляющая собой длинные темно-желтые иглы с температурой плавления 119°C и плотностью 1960 кг/м^3 . Эта форма нестабильна при температурах ниже 96°C и при хранении медленно превращается в ромбическую серу. Моноклинная сера растворяется в каучуке значительно хуже ромбической.

При быстром охлаждении расплавленной серы, например при выливании ее в холодную воду, получается аморфная сера, или так называемая пластическая, нерастворимая сера. При хранении аморфная сера также превращается в ромбическую.

Различия свойств кристаллических модификаций серы обусловлено не различным числом атомов в молекуле, а неодинаковой структурой кристаллов. Молекула элементарной серы представляет собой стабильный восьмичленный цикл. Средняя энергия связи S–S в цикле составляет $243\text{--}260 \text{ кДж/моль}$.

При $113\text{--}160^\circ\text{C}$ расплавленная сера является подвижной жидкостью. При дальнейшем нагревании она темнеет и становится очень вязкой – к 170°C вязкость серы возрастает в 2000 раз. Это может быть объяснено только образованием полимеров S_n (где n достигает 1000 атомов). Такой полимер – μ -форма, он может с большой скоростью распадаться на нестабильные фрагменты S_8 , S_6 , S_2 и только при 300°C вновь приобретает подвижность. Эти изменения указывают, что при повышенных температурах образуются новые виды серы, которые, очевидно, оказывают некоторое влияние на процесс вулканизации.

Для введения в эластомерные композиции используют серу в тонкодисперсном состоянии. В резиновой промышленности обычно применяют природную молотую серу высшего сорта. Молотая сера получается

дроблением комовой серы с последующим отсеиванием. Для предотвращения распыления серы ее предварительно смешивают с вазелиновым маслом или парафином в специальном смесителе. Эти добавки должны быть учтены при составлении рецептов резиновых смесей.

Только при гомогенном распределении серы в смеси можно получить однородный вулканизат. Каучук является растворителем серы: с повышением температуры растворимость возрастает, при охлаждении смеси – уменьшается. При этом получается перенасыщенный раствор, из которого избыток серы вновь кристаллизуется.

При охлаждении резиновых смесей наблюдается выделение серы в виде мелких капель – сера частично диффундирует на поверхность и кристаллизуется на ней, или, как говорят, «выцветает». Выцветание не происходит при обычной температуре, если содержание серы в резиновой смеси не превышает содержания, соответствующего растворимости ее в данном каучуке при комнатной температуре.

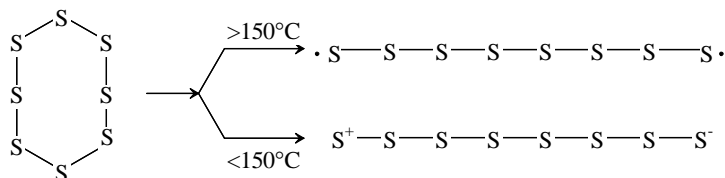
Ингредиенты, вводимые в резиновую смесь, особенно наполнители, пластификаторы и регенерат, уменьшают выцветание серы.

Избыток серы выделяется при охлаждении смеси в виде ромбических кристаллов, при повторном нагревании легко растворяется, причем получается вполне однородные вулканизаты. Однако кристаллизация серы снижает клейкость резиновых смесей, что иногда создает технологические трудности.

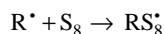
Концентрация серы в резиновых смесях

Для вулканизации каучуков, содержащих двойные связи, сера применяется совместно с ускорителями и активаторами вулканизации. Содержание серы в резиновых смесях определяется природой полимера, природой и содержанием ускорителя вулканизации и других ингредиентов. Обычно оно не превышает 3,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука (в рецептурах резиновых смесей используются мас. ч., мас. % и об. %). Лишь для производства эбонита в каучук вводят до 50 мас. ч. серы. В шинном производстве в рецептуре шнура для изоляции проволоки содержание серы составляет 15–20 мас. ч.

Взаимодействие серы с каучуком происходит только тогда, когда ее молекулярное кольцо распадается на активные фрагменты. Распад может идти с образованием бирадикалов или ионов:



Гомолитический распад происходит при взаимодействии серы с радикалами R^\bullet , которые могут образовываться из каучука, а также при распаде ускорителей вулканизации под действием температуры вулканизации.

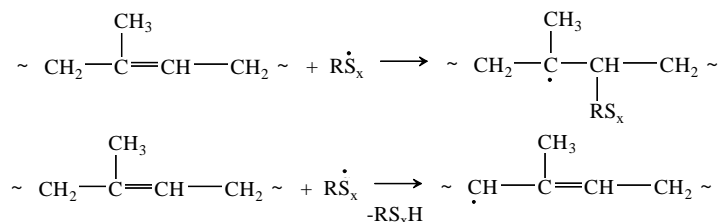


Радикалы RS_8^\bullet неустойчивы, в дальнейшем они распадаются на радикалы с меньшим содержанием серы и бирадикал серы:

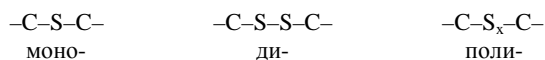


Причем такой распад требует меньшей энергии по сравнению с первоначальным распадом 8-членного кольца серы.

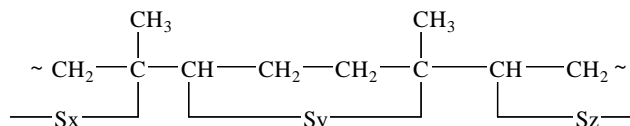
Образовавшиеся радикалы (RS_x^\bullet и $S_{8-x}^{\bullet\bullet}$) вступают во взаимодействие с молекулами каучука. Это взаимодействие может быть представлено следующими принципиальными схемами на примере вулканизации НК и СКИ-3:



В результате приведенных реакций образуются макрорадикалы, при взаимодействии которых друг с другом или с активными фрагментами серы (S_{8-x}^\bullet), происходит образование $-C-C-$ связи, а также моно-, ди- и полисульфидных связей в зависимости от природы ускорителей и температуры вулканизации:



Основная часть серы в отсутствие ускорителей вулканизации присоединяется к цепочкам НК внутримолекулярно с образованием циклических судьфидов:



В присутствии ускорителей вулканизации сера в основном присоединяется с образованием поперечных связей, т. е. возникает трехмерная сетка.

Полимерная сера

Основным способом предотвращения выцветания серы из резиновой смеси является применение ее нерастворимой μ -формы. При низких температурах хранения резиновых смесей полимерная сера (μ -форма), особенно подвергнутая специальной стабилизации, не переходит в устойчивую α -форму, а при температуре вулканизации такое превращение происходит очень быстро, и вулканизация серой, находящейся в α - и μ -форме, протекает практически с одинаковой скоростью.

Полимерная сера выпускается под торговыми названиями: *Кристекс N*, *Кристекс OT-20*, *Кристекс OT-33*, *Кристекс OT-33A*, *Ренокюр IS-20*, *Пользинекс 33*, *DS OT 33*, *DS OT 33 HS*.

В отличие от обычной серы полимерная сера не выцветает на поверхности резиновых смесей и вулканизатов, что позволяет сохранить конфекционные свойства полуфабрикатов, т. е. их клейкость в течение длительного времени. Кроме того, полимерная сера не мигрирует в соседние слои многослойных резиновых и резинотканевых изделий и тем самым обеспечивает их более равномерную вулканизацию. Полимерная сера не имеет определенной точки плавления и практически нерастворима ни в одном из растворителей. По этой причине данные о ее молекулярной массе (1800–7300) носят ориентировочный характер.

При обычной температуре полимерная сера пластична, а при нагревании размягчается. Ее можно применять в тех же концентрациях, что и обычную ромбическую серу, но в большинстве случаев из-за ее дефицитности и дороговизны полимерную серу применяют совместно с ромбической. При этом содержание ромбической серы должно быть таким, чтобы не достигалась граница ее выцветания.

Так как полимерная сера не выцветает на поверхности смесей и полуфабрикатов, то выявлена принципиальная возможность сборки покрышек без освежения поверхности полуфабрикатов бензином. Это позволяет в какой-то степени решить задачу улучшения санитарно-гигиенических условий труда и увеличить противопожарную безопасность.

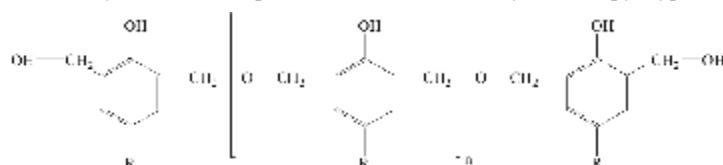
1.1.2. Оксиды металлов

Широко применяются для вулканизации такие оксиды, как цинковые белила ZnO , MgO и другие. Они используются для вулканизации хлоропеновых каучуков, карбоксилатных каучуков и других полярных каучуков. Дозировка оксидов металлов 5–10 мас. ч.

1.1.3. Алкилфенолформальдегидные смолы (АФФС)

АФФС получают путем конденсации различных алкилфенолов с формальдегидами. АФФС применяются как вулканизирующие агенты для каучуков с малой непредельностью (бутилкаучука (БК), этиленпропиленового (СКЭПТ)), хотя в принципе они могут использоваться также для вулканизации непредельных каучуков.

Для вулканизации применяются АФФС следующей структуры:



где R – третбутил (C_4H_9) или третоктил (C_8H_{17}); $n = 0 \div 6$.

Важнейшим критерием, определяющим вулканизационную активность смол, является наличие в них метилольных и метиленэфирных групп, содержание которых должно быть не менее 3%.

Наиболее предпочтительны АФФС, содержащие третоктильный радикал, т. к. они лучше совмещаются с каучуком.

Свою активность АФФС проявляют в присутствии активаторов, которые представляют собой галогенсодержащие соединения. Высокую активность имеют галогениды металлов ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$), однако практически они не применяются, т. к. вызывают коррозию оборудования. В промышленности используются галогенсо-

держачие полимеры, в частности, хлоропреновый каучук, хлорсульфированный полиэтилен. Возможно непосредственное галогенирование смол, которое приводит к повышению их вулканизационной активности.

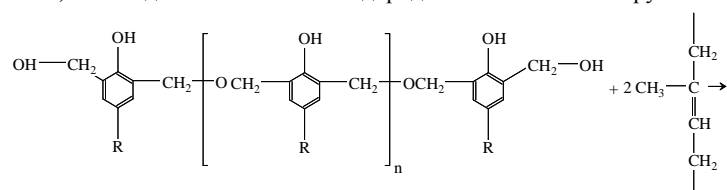
Характеристики наиболее применяемых в промышленности марок смол приведены в табл. 1.

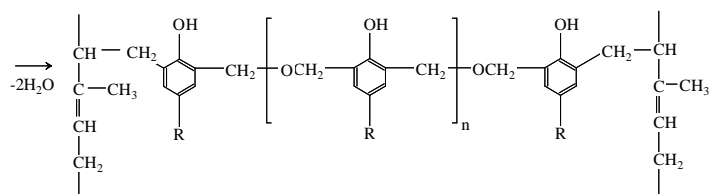
Таблица 1
Характеристика фенолформальдегидных смол

Название	Торгово-наименование	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м ³	Содержание метилольных групп, %
п-трет-бутил-фенолформальдегидная смола	Фенофор Б	500–600	65–80	1100	≥12
п-трет-октил-фенолформальдегидная смола	Фенофор О Амберол ST-137	900–1200	75–90	1040	≥9
Бромметилированная п-трет-бутил-фенолформальдегидная смола	Фенофор ББ	1000–1400	60–80	–	≥10

Механизм поперечного сшивания смолами сложный. При температуре вулканизации смолы могут распадаться на свободные радикалы, которые взаимодействуют с водородом α-метиленовой группы или двойной связью:

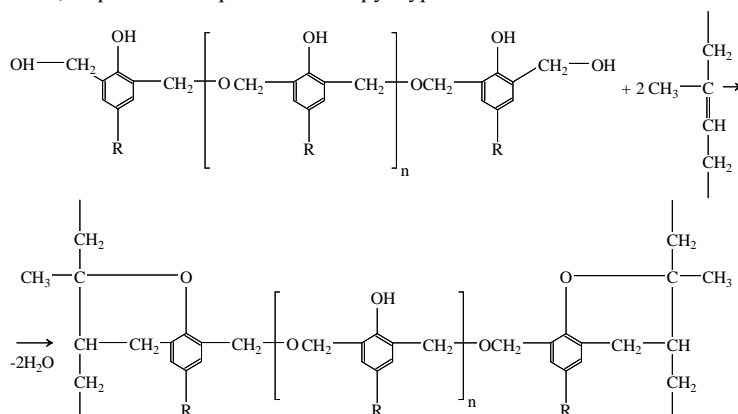
1) взаимодействие АФФС с водородом α-метиленовых групп:





В результате вулканизации по этому механизму возникают –C–C– поперечные связи;

2) образование хромановых структур:



По этой схеме вулканизации возникают –C–C– поперечные связи и –C–O–C–.

Смолы представляют собой твердую хрупкую прозрачную массу, которую перед применением необходимо измельчить. Содержание смол в резиновых смесях составляет обычно 5–12 мас. ч. Температура вулканизации 140–180°C.

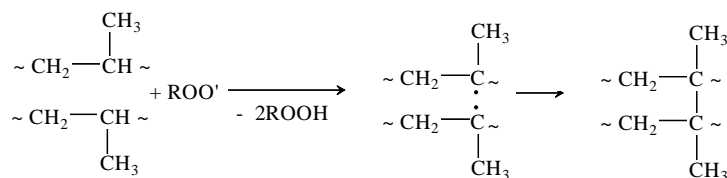
Вследствие образования в процессе вулканизации термостойких –C–C– и –C–O–C– поперечных связей резины, полученные с использованием смол в качестве вулканизирующих веществ, имеют высокую терлостойкость и стойкость к тепловому старению.

Смолы нашли широкое применение для вулканизации бутилкаучука, а также его смесей со СКЭПТ при производстве диафрагм и варочных камер используемых при вулканизации автомобильных покрышек.

1.1.4. Органические пероксиды

Для вулканизации каучуков, не содержащих двойных связей (силоксанового, фторкаучука, СКЭП и др.), широкое применение получили органические пероксиды, стабильные при температурах переработки полимеров (примерно до 100°C) и легко распадающиеся на радикалы при температурах вулканизации (130°C и выше).

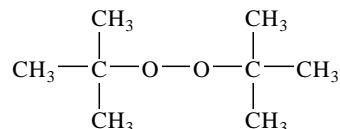
Свободные радикалы, образующиеся при распаде пероксида, отрывают водород от макромолекул полимера, образовавшиеся при этом полимерные радикалы взаимодействуют между собой с образованием С-С связей:



При наличии в цепи полимера двойной связи пероксидный радикал присоединяется преимущественно к ней или отрывает α-метиленовый водород. При этом и в том и в другом случае происходит образование макрорадикалов и последующее возникновение поперечных связей.

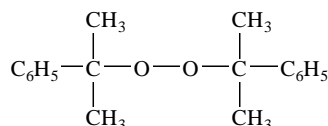
Ассортимент пероксидов для вулканизации каучуков постоянно расширяется. Наиболее широкое распространение получили: пероксид дитретбутила, пероксид дикумила и пероксид бензоила.

Пероксид дитретбутила:



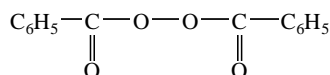
Бесцветная жидкость с температурой кипения 111°C, взрывоопасна. Период полураспада при 160°C – 22–25 мин. Температура вулканизации в ее присутствии – 140–170°C. Существенным недостатком является высокая летучесть этого пероксида, что осложняет переработку резиновых смесей и не позволяет проводить вулканизацию без давления. Пероксид дитретбутила наиболее эффективен для вулканизации каучуков с небольшой неопределенностью, например силоксанового каучука (СКТВ).

Пероксид дикумила:



Белый кристаллический продукт с температурой плавления 39–42°C. Для предотвращения комкования его обычно смешивают с карбонатом кальция или пластификатором. Период полураспада при 160°C – 5–6 мин. Пероксид дикумила дает возможность перерабатывать резиновые смеси при температуре до 100°C. Температура вулканизации в его присутствии 135–260°C. Вулканизаты имеют неприятный запах. Он применяется для вулканизации силоксановых, уретановых, СКЭПТ, фторкаучуков, а также неперекрещенных полимеров.

Пероксид бензоила:

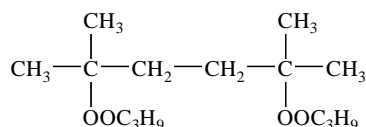


Белый кристаллический порошок с температурой плавления 104°C, взрывается при температуре 113°C. Технический продукт обычно содержит около 50% разбавителя (обычно пластификатора). Период полураспада при температуре 100°C – 24 мин. При переработке резиновых смесей пероксид вызывает опасность подвулканизации. Температура вулканизации в его присутствии 100–300°C. Применяется в основном при вулканизации силоксановых каучуков в среде горячего воздуха без давления. В промышленности применяется также пероксид 2,4-дихлорбензоила. Вулканизацию проводят при температуре 90–300°C.

Содержание пероксидов в резиновых смесях в зависимости от природы полимера и вида применяемого пероксида изменяется в широких пределах от 0,5 до 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

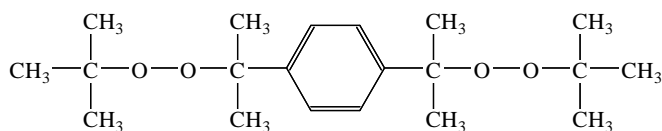
Все большее применение приобретают пероксиды, содержащие в молекуле по две пероксидные группы. Из них наиболее известны:

2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилперокси)гексан. Торговое название *Варокс 50*:



Время полураспада при 115°C свыше 1000 мин, а при 150°C – 18 мин.

1,4- (и 1,3)-ди(а-трет-бутилпероксиизопропил)-бензол. Торговое название пероксимон F-40:



Время полураспада при 150°C – 60 мин.

При использовании этих пероксидов практически исключается опасность подвулканизации при переработке, а в процессе вулканизации они не выделяют сильно пахнущих веществ.

Вулканизаты, полученные с применением пероксидов, имеют высокую стойкость к тепловому старению вследствие образования в процессе вулканизации термостойких С–С связей. Наличие в резиновых смесях соединений кислого характера, а также акцепторов свободных радикалов (например, противостарителей и др.), замедляет вулканизацию пероксидами, а иногда и полностью подавляет ее.

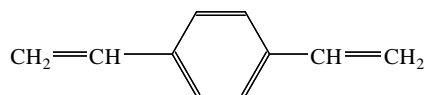
Свободные радикалы, образующиеся при распаде пероксидов, относительно малоподвижны, и поэтому введение в резиновые смеси, вулканизуемые пероксидами, низкомолекулярных соединений, легко распадающихся на радикалы, способствует более эффективному использованию пероксидов. Такие соединения обычно называют **со-агентами пероксидной вулканизации**.

Возможна вулканизация пероксидами совместно с небольшим количеством серы. В этом случае в вулканизатах, кроме С–С связей, образуются также моно-, ди-, полисульфидные связи, повышающие прочностные и эластические свойства резин, но при этом несколько снижающие стойкость к тепловому старению. Более эффективными, чем сера соагентами являются соединения, содержащие две и более двойные связи в молекуле. Применение таких соединений позволяет снизить температуру вулканизации и дозировки пероксидов, интен-

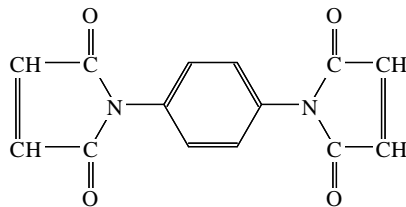
сифицировать процесс и получить вулканизаты с высокими физико-механическими показателями.

Практическое применение нашли:

Дивинилбензол:



N, N'-(фенилен-1,3)бисмалеимид. Торговые названия: *Малеид Ф*, *Соксинол ВМ*, *Актор РВМ-Р*:



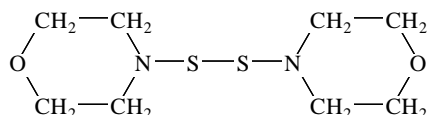
1.1.5. Вулканизирующие вещества других типов

Для вулканизации непредельных каучуков предложено много различных вулканизирующих веществ, большинство из которых – соединения, распадающиеся на свободные радикалы, или бифункциональные органические соединения.

При действии соединений, распадающихся на свободные радикалы и способных отрывать водород в α -положении по отношению к двойной связи, образуются макрорадикалы полимеров. Эти макрорадикалы в результате рекомбинации образуют углерод-углеродные поперечные связи. К таким веществам относятся диазосоединения типа диазоаминобензола $C_6H_5N=N-NHC_6H_5$, гексахлорэтан CCl_3-CCl_3 , дибензтиазоллилди-сульфид и некоторые другие. Эти вулканизирующие вещества не находят широкого практического применения по технологическим или экономическим соображениям.

Практическое применение для вулканизации нашли:

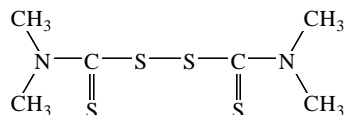
N, N'-дитиодиморфолин (ДТДМ). Торговые названия: *Сульфазан R*, *Сульфазан DTDM*, *Акселератор DTDM*:



При температуре вулканизации ДТДМ распадается по связям $-\text{S}-\text{N}-$ с образованием морфолиновых радикалов, при этом выделяется активная сера. Образовавшиеся радикалы вступают в реакцию с каучуком с образованием макрорадикалов каучука, рекомбинация которых приводит к образованию поперечных связей. В реакции структурирования участвует также активная сера.

ДТДМ может применяться самостоятельно или совместно с серой. Однако в последнем случае содержание серы значительно снижается. Например, введение в каучук ДТДМ в количестве 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука совместно с серой позволяет уменьшить ее содержание в резиновой смеси до 0,25–0,5 мас. ч. Снижение концентрации серы позволяет повысить стойкость резиновых смесей к подвулканизации, исключить миграцию серы на поверхность эластомеров и улучшить некоторые механические показатели и в ряде случаев повысить температуру вулканизации. ДТДМ является основным компонентом полуэффективных и эффективных вулканизирующих систем.

Тетраметилтиурамдисульфид. Торговые названия: *тиурам Д*, *Перкацит TMTD*:



Тиурам Д известен как ускоритель вулканизации, но при концентрациях 3–5 мас. ч. он может использоваться как самостоятельный вулканизирующий агент для непредельных каучуков.

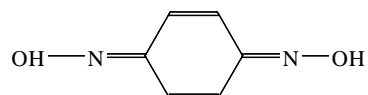
Механическая прочность резин с использованием в качестве вулканизирующего агента тиурама Д ниже, чем у резин, полученных в присутствии серных вулканизирующих систем. Однако такие показатели, как стойкость к тепловому старению, стойкость к действию многократных деформаций (усталостная выносливость) выше, чем у серных вулканизатов, что объясняется образованием в присутствии тиурама Д более прочных поперечных связей. Аналогичные свойства придает резинам и ДТДМ.

Бифункциональными соединениями, активно структурирующими непредельные каучуки, являются ароматические динитрозосоединения, дитиолы, некоторые полигалоидные соединения (например, гексахлор-*п*-ксилол) и другие. Присоединение бифункциональных соединений к каучуку происходит по различным механизмам.

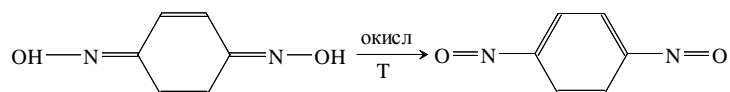
Дитиолы (например, 1,3-димеркаптобензол $\text{H-S-C}_6\text{H}_4\text{-S-H}$) присоединяются к каучукам по двойной связи уже в процессе переработки резиновых смесей, однако из-за подвулканизации резиновых смесей в их присутствии и сильного неприятного запаха они не нашли широкого применения.

Ароматические динитрозосоединения (например, *п*-динитрозобензол) структурируют непредельные каучуки очень активно уже при комнатной температуре и по этой причине, а также из-за высокой токсичности не применяются.

Практическое применение для вулканизации находит ***п*-хинон-диоксим (ПХДО)**:



ПХДО при действии окислителей (PbO_2 , Pb_3O_4 и др.) превращается в *п*-нитрозобензол, который и обеспечивает поперечное сшивание:



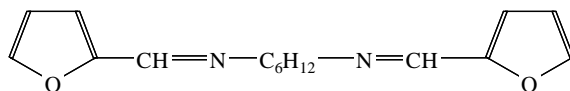
Динитрозобензол в дальнейшем вступает в реакцию с водородом α -метиленовых групп. В настоящее время данный вулканизирующий агент применяется ограниченно из-за своей токсичности.

Иногда в качестве вулканизирующего вещества используют **гексахлор-*п*-ксилол (ГХПК)** $\text{CCl}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CCl}_3$. При вулканизации происходит присоединение вулканизирующего вещества к полимеру с выделением HCl . При взаимодействии двух трихлорметиленовых групп с молекулами каучука образуется поперечная связь. Вулканизация ГХПК активируется аминами (например, дифенилгуанидином) и оксидами металлов.

При вулканизации практически всеми бессерными вулканизирующими веществами образуются термостойкие поперечные связи, что определяет высокую стойкость получаемых резин к тепловому старению. Выбор тех или иных бессерных вулканизирующих веществ определяется в основном их технологическими свойствами и стоимостью.

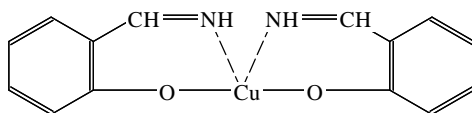
1.1.6. Вулканизирующие агенты для фторкаучуков

Бисфурфурилиденгексаметилендиимин – это вулканизирующий агент для СКФ-26. Торговое название *бисфургин*:



Вещество от кремового до желтого цвета. Температура плавления – 46°C. Содержит 98,5% основного вещества, небольшое количество фурфурола, влаги не более 1%. Под действием света и воздуха осмоляется. Характеризуется высокой гигроскопичностью.

Салицилалальмин меди – это внутрикомплексное соединение, применяется в качестве вулканизирующего агента для СКФ-32. Торговое название *СИМ*:



Кристаллический порошок серовато-зеленого цвета. Температура плавления 217°C. Содержание основного вещества 97,5%.

1.2. Ускорители серной вулканизации

Ускорителями вулканизации обычно называют химические соединения, которые вводят в смесь каучука с другими ингредиентами для ускорения процесса вулканизации и улучшения физико-механических свойств получаемой резины.

Открытие и применение ускорителей вулканизации позволило:

1. Резко снизить время вулканизации, в результате чего в несколько раз сократилась потребность в оборудовании, электроэнергии, площадях.
2. Оказывать влияние на характер вулканизуемых структур, т. е. на природу поперечных связей, что существенно влияет на прочностные свойства резин, теплостойкость, стойкость к действию многократных деформаций.
3. Резко уменьшить содержание серы. В современной технологии в рецептуре большого ассортимента изделий содержание серы не превышает 1–3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Это позволило уменьшить опасность преждевременной вулканизации, а также свести к минимуму «выцветание» свободной серы на поверхности резиновых смесей и вулканизатов.

Одной из важнейших характеристик ускорителей вулканизации является **критическая температура действия**, под которой понимают такую температуру, выше которой ускоритель проявляет свое активное действие. Критическая температура не является величиной постоянной и зависит от дозировки ускорителя, продолжительности нагрева, природы активаторов и других ингредиентов резиновой смеси. Наиболее низкую критическую температуру действия имеют ускорители из класса дитиокарбаматов (~ 80°C в смесях из НК) и тиурамов. Следует отметить, что чем выше критическая температура действия ускорителей, тем смеси наиболее устойчивы к преждевременной вулканизации.

При изготовлении резиновых смесей и их переработке на вальцах, каландрах, шприц-машинах температура может подниматься до 100–120°C за счет внутреннего трения. В этих условиях переработки следует применять ускорители, критическая температура действия которых выше температуры при переработке смесей, или ускорители, в присутствии которых подвулканизация не наблюдается в течение 30 минут при 100°C (это, главным образом, ускорители, имеющие индукционный период действия).

Ускоритель выбирается для определенного типа каучука, так как в зависимости от этого наблюдается различное влияние ускорителя на кинетику вулканизации.

Некоторые ускорители одновременно являются вулканизирующими веществами. Так, например, тиурамы и полисульфидные ускорители при температуре вулканизации могут вулканизовать некоторые каучуки без применения элементарной серы. Активность большинства ускорителей повышается при введении так называемых активаторов, например, оксида цинка, стеариновой кислоты и др.

Вещества, являющиеся ускорителями вулканизации для одного каучука, могут полностью утрачивать свойства ускорителей и играть иную роль в смесях на основе другого каучука. Например, дибензтиозолилдисульфид (альтакс), являясь ускорителем вулканизации натурального и бутадиен-стирольных каучуков, служит замедлителем подвулканизации и пластификатором для полихлоропрена.

Требования к ускорителям

1. Не должны вызывать преждевременную вулканизацию в процессе изготовления резиновых смесей и их переработки.
2. Должны обеспечивать при вулканизации достаточно широкое плато вулканизации, а при вулканизации многослойных изделий – достаточный индукционный период.

3. Должны иметь удобную выпускную форму (чешуйки, гранулы) и равномерно диспергироваться в каучуке.

4. Должны быть доступными и безвредными при производстве и применении резиновых изделий.

5. Должны иметь приемлемую стоимость.

К ряду ускорителей могут предъявляться специфические требования в зависимости от вида изделия.

Классификация ускорителей

По классам соединений ускорители подразделяются на *неорганические* и *органические*.

К *неорганическим* ускорителям относятся оксиды металлов, основные соли, сернистые соединения ряда металлов.

К *органическим* ускорителям относятся ускорители следующих классов: тиазолы, сульфенамиды, тиурамы, дитиокарбаматы, гуанидины, ксантогенаты, альдегидамины, тиомочевины и многие другие.

Кроме классификации органических ускорителей по классам органических соединений, известна также **классификация по влиянию ускорителей на скорость вулканизации**:

– *ускорители высокой активности*: тиазолы, сульфенамиды и некоторые альдегидамины;

– *ускорители средней активности*: гуанидины, некоторые альдегидамины;

– *ускорители малой активности*: производные тиомочевины.

Известна также **классификация по видам изделий**, для которых применение тех или иных ускорителей является наиболее целесообразным. По этой классификации можно выделить следующие группы:

– *ускорители для тонкостенных изделий*;

– *ускорители для бесцветных (светлых) и цветных изделий*;

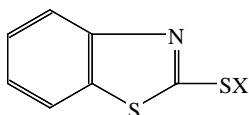
– *ускорители для пористых и губчатых изделий*;

– *ускорители для эбонитов*;

– *ускорители для шинных и других резин*.

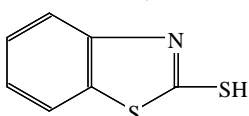
1.2.1. Тиазолы

Тиазолы – это один из наиболее распространенных классов органических ускорителей вулканизации каучуков, имеющих следующую общую структурную формулу:



где X = H, Me или органический радикал.

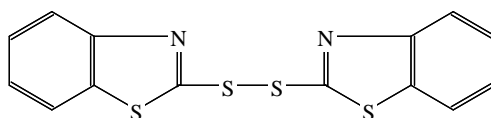
Основной представитель этого класса **2-меркаптобензтиазол**.
Торговые названия: *2-МБТ, каптакс, Вулкацит Меркапто*:



Ускоритель высокой активности, представляющий светло-желтый порошок с температурой плавления $\geq 170^\circ\text{C}$ и критической температурой действия 112°C , выше которой начинается структурирование. Этот ускоритель практически не обеспечивает индукционного периода в начале вулканизации резиновых смесей, что обуславливает заметную склонность их к подвулканизации при переработке.

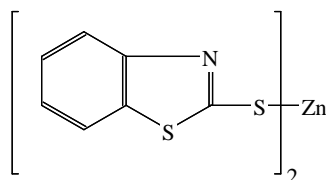
Применяется в резиновых смесях из НК и синтетических непредельных каучуках. В смесях из хлоропренового каучука (ХПК) 2-меркаптобензтиазол является замедлителем подвулканизации.

Ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид. Торговые названия: *альтакс, ДБТД, Акселератор ДМ, Акселератор MBTS, Вулкацит ДМ, Тиофайд MBTS, Перкацит MBTS*:



Ускоритель средней активности, представляющий собой светло-кремовый порошок с температурой плавления $\approx 170^\circ\text{C}$ и критической температурой действия 126°C . Резиновые смеси с ди-(2-бензтиазолил)-дисульфидом характеризуются достаточно высокой стойкостью к подвулканизации, поскольку ускоритель имеет высокую критическую температуру действия. По этой причине он часто используется в рецептурах массивных и многослойных изделий, где возникает опасность неравномерной вулканизации.

2-меркаптобензтиазолил цинка (цинковая соль 2-меркаптобензтиазола). Торговые названия: *цинкат, Вулкацит ZM*:



Порошок кремового цвета с температурой разложения 200°C и критической температурой действия $\approx 116^\circ\text{C}$. Резиновые смеси с данным ускорителем вулканизуются с более высокой скоростью, чем с ди-(2-бензтиазолил)-дисульфидом, однако имеют более узкое плато вулканизации в сравнении с резиновыми смесями, содержащими ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид или 2-меркаптобензтиазол.

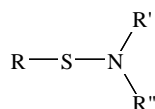
При вулканизации в присутствии тиазолов при температурах 135–160°C наблюдается широкое плато вулканизации (кроме 2-меркаптобензтиазолила цинка). Необходимы активаторы вулканизации.

Структура вулканизатов, получаемых в присутствии тиазолов, характеризуется набором поперечных связей разной сульфидности. Вулканизаты отличаются высокими прочностными свойствами, относительно низкими значениями напряжений при предельном удлинении, хорошей динамической выносливостью и стойкостью к тепловому старению. Содержание ускорителей класса тиазолов в резиновых смесях составляет от 0,7 до 2,5 мас. ч. при относительно большом содержании серы (1,5–3 мас. ч.). В качестве активаторов применяются ZnO (3–5 мас. ч.) и стеариновая (или олеиновая) кислота (1–2 мас. ч.). Эти ускорители пригодны для вулканизации в любой среде, но наиболее эффективны – в паровой.

Тиазолы сильно активируются ускорителями основного характера, причем наблюдается существенная взаимная активация. Широко применяются вулканизирующие системы на основе тиазолов и тиурамсульфидов, а также дитиокарбаматов и дифенилгуанидинов. При производстве изделий из латексов широко применяется 2-меркаптобензтиазолил цинка, особенно в производстве пенорезин.

1.2.2. Сульфенамиды

Общая структурная формула:



где R – преимущественно бензтиазолил; R', R'' – алкил-, арил- или другие радикалы.

Сульфенамиды характеризуются наличием индукционного периода при вулканизации, т. е. в этот период практически отсутствует структурирование.

Наличие индукционного периода позволяет:

1. Предупредить подвулканизацию резиновых смесей в процессе их изготовления и переработки на технологическом оборудовании.

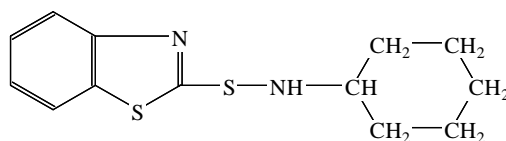
2. Улучшить формуемость резиновых смесей при изготовлении резиновых изделий благодаря тому, что в начальный период вулканизации (индукционный период) смесь остается в вязкотекучем состоянии, что позволяет принять ей необходимую конфигурацию изделия, а при изготовлении резинотканевых изделий (покрышек, транспортных лент и т. д.) проникнуть между нитями ткани и волокон.

Величина индукционного периода определяется строением атомов радикала при атоме азота. Применение сульфенамидных ускорителей обеспечивает широкое плато при высоких температурах (до 160°C) вулканизации. Резиновые смеси с данными ускорителями имеют более высокую скорость вулканизации в главном периоде по сравнению с ускорителями из класса тиозолов.

Структура вулканизата отличается набором поперечных связей различной сульфидности (преобладают полисульфидные). Получают вулканизаты с высокими значениями напряжений при определенных удлинениях, очень высокими прочностными, эластическими и динамическими свойствами, хорошим сопротивлением старению. Многослойные изделия отличаются высокой прочностью связи между элементами.

В рецептурах наиболее широко используются следующие соединения из класса сульфенамидов:

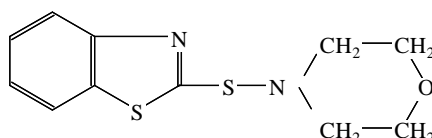
N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид. Торговые названия: Сульфенамид Ц, Сантокур CBS, Сульфенакс CBS/MG, Акселератор CBS, Вулкацил CZ, Вулкафор CBS, Пеннак CBS, Вулкафил CBS:



Порошок кремового или желто-белого цвета с температурой плавления 103°C. Придает резинам повышенное сопротивление разрыву и эластичность наряду с хорошей износостойкостью. В силу

наличия индукционного периода особенно широко применяется в сочетании с альтаксом и дифенилгуанидином.

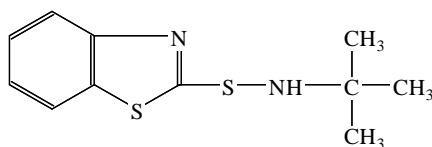
***N*-оксодиэтилен-2-бензтиазолилсульфенамид.** Торговое название: *Сульфенамид М*:



Порошок бледно-желтого цвета с температурой плавления 87°C. Этот ускоритель дает более выраженный индукционный период вулканизации, что обеспечивает надежную переработку смеси даже при температуре 130°C без опасности преждевременной вулканизации.

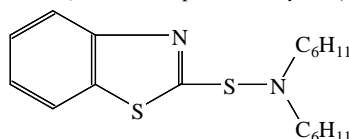
В настоящее время в промышленности применяются также:

***N*-третбутил-2-бензтиазолилсульфенамид.** Торговые названия: *Сульфенамид Т*, Сантокюр *TBBS*, Вулкацит *NZ/EG*:



Порошок рыжевато-коричневого или бежевого цвета с температурой плавления 105°C. Активируется гуанидинами и тиурамами. Придает резинам хорошее сопротивление старению.

***N, N*-дициклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид.** Торговые названия: *Сульфенамид 2Ц*, Сантокюр *DCBS*, Вулкацит *DZ/EGC*:

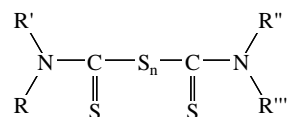


Мелкие гранулы коричневого цвета с температурой плавления $\geq 90^\circ\text{C}$. Ускоритель резко выраженного замедленного действия в начале вулканизации. Придает резинам высокую эластичность, обуславливает ограниченное теплообразование при многократных деформациях, хорошее сопротивление старению, особенно в смесях с низким содержанием серы.

Содержание сульфенамидных ускорителей в резиновых смесях составляет от 0,5 до 1,5 мас. ч. при содержании серы 1,5–3 мас. ч. в сочетании с ZnO и жирными кислотами в обычных дозировках. Сульфенамиды особенно широко применяются при вулканизации изделий в формах и в паровой среде, но не используются при вулканизации в воздушной среде. Практически все классы ускорителей в присутствии сульфенамидов активируют вулканизацию, однако при этом уменьшается индукционный период.

1.2.3. Тиурамсульфиды

Общая формула



где R, R', R'', R''' – углеводородные радикалы; n – число атомов серы, n = 1, 2, 4.

Тиурамсульфидные ускорители являются ускорителями очень высокой активности (ультраускорители) с критической температурой действия 105–110°C.

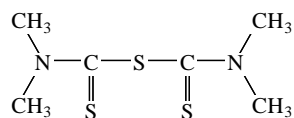
Существует три типа тиурамсульфидов:

- тиураммоноссульфиды;
- тиурамдисульфиды;
- тиурамтетрасульфиды.

Резиновые смеси с тиурамсульфидами склонны к подвулканизации (хотя меньше, чем с дитиокарбатами). Стойкость к подвулканизации у смесей с тиураммоноссульфидами выше, чем с ди- и тетрасульфиды. Кинетика вулканизации характеризуется практически полным отсутствием индукционного периода и высокой скоростью в главном периоде. При вулканизации тиурамсульфидами совместно с серой образуются вулканизаты с набором поперечных связей различной сульфидности, отличающиеся высокими механическими и динамическими свойствами, довольно устойчивые при тепловом старении.

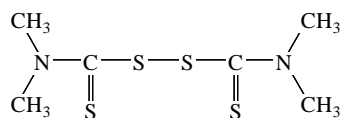
Наибольшее применение имеют следующие ускорители:

Тетраметилтиураммоносульфид. Торговые названия: *Тионекс*, *Тиурам ММ*, *Вулкацит Тиурам MS/C*, *Вулкацит Тиурам MS/EGC*:



Порошок с температурой плавления 105°C. Применяется в качестве ускорителя в дозировке 0,25–0,5 мас. ч. в присутствии обычных количеств активаторов. Является отличным активатором тиазолов и сульфенамидов.

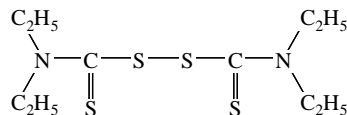
Тетраметилтиурамдисульфид. Торговые названия: *Перкацит TMTD*, *Тиурам Д*, *Вулкацит Тиурам/С*, *Вулкацит Тиурам/EGC*:



Порошок с температурой плавления ≈150°C, токсичен. Применяется как ускоритель (дозировка 1–2 мас. ч.) и как вулканизующий агент (при дозировках 3–5 мас. ч.). Особенно часто в качестве вулканизующего агента он используется в электроизоляционных резинах, т. к. придает высокую теплостойкость. Это стабилизатор, который разрушает гидропероксиды, образующиеся в процессе окисления.

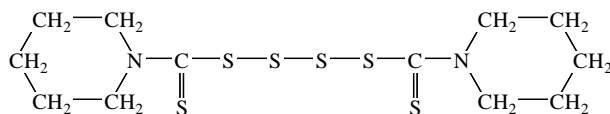
Как ускоритель вулканизации тетраметилтиурамдисульфид эффективнее, чем тетраметилтиураммоносульфид.

Тетраэтилтиурамдисульфид. Торговое название: *Тиурам Е*:



Порошок с температурой плавления ≈70°C, токсичен. Этот ускоритель в меньшей степени, чем тетраметилтиурамдисульфид, вызывает преждевременную вулканизацию и также, как и тетраметилтиурамдисульфид, сообщает резинам высокую теплостойкость. Дозировка 0,1–1,0 мас. ч. при 1,0–3,0 мас. ч. серы.

Дипентаметилентиурамтетрасульфид. Торговые названия: *Тиурам МТ*, *Тетрон А*:

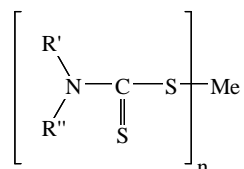


Порошок с температурой плавления 112°C. Применяется как ускоритель и вулканизующий агент в смесях из натурального и синтетических каучуках, а также в латексах.

1.2.4. Дитиокарбаматы (ДТК)

Ускорители этого класса – ультраускорители. Критическая температура действия в смесях на основе НК составляет около 80°C. Активность данных ускорителей в целом выше, чем активность ускорителей из класса тиурамсульфидов. Вследствие высокой активности ускорителей резиновые смеси с дитиокарбаматами обладают очень большой склонностью к подвулканизации и высокой скоростью вулканизации. Если вулканизация проводится при температуре выше 115–125°C, то наблюдается быстрая реверсия свойств вулканизата. При вулканизации с дитиокарбаматами образуются поперечные связи разной степени сульфидности и вулканизаты имеют высокие механические и динамические свойства.

Общая формула:

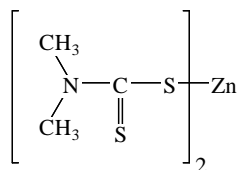


где R', R'' – углеводородные радикалы; n – валентность металла; Me – металл, амин или др. радикал.

Активность дитиокарбаматов зависит от природы радикалов при атоме азота, от этого же зависит и стойкость резиновых смесей к подвулканизации. При использовании цинковых солей дитиокарбамильной кислоты, а также при увеличении длины углеводородного радикала у атома азота улучшается стойкость к подвулканизации резиновых смесей и расширяется плато при повышении температуры вулканизации.

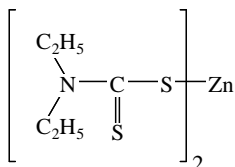
В промышленности используются:

Диметилдитиокарбамат цинка. Торговые названия: *Карбамат МЦ*, *Вулкацит L*.



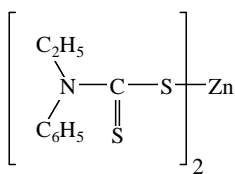
Белый или светло-кремовый порошок без запаха, температура плавления 240–250°C. Критическая температура действия ≈80°C. Обеспечивает быстрое протекание процессов вулканизации при температурах выше 120°C. Придает вулканизатам хорошее сопротивление старению.

Диэтилдитиокарбамат цинка. Торговые названия: *Карбамат ЭЦ, Вулкацит LDA:*



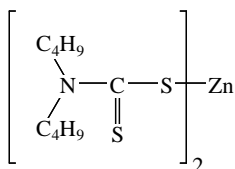
Серый, белый или светло-коричневый порошок без запаха, температура плавления 178°C. Ускоритель высокой активности при 120°C.

N, N'-ди-(этилфенил)дитиокарбамат цинка. Торговые названия: *Карбамат ЭФЦ, Вулкацит Рэкстра N:*



Белый или желтоватый микрокристаллический порошок без запаха с температурой плавления 205–208°C. Используется в широком интервале температур вулканизации 85–150°C.

Дибутилдитиокарбамат цинка. Торговые названия: *Карбамат БЦ, Вулкацит LDB/C:*



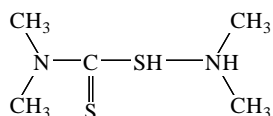
Порошок с температурой плавления 105–108°C. Активный ускоритель при температурах от 100°C.

Данные ускорители применяются при производстве изделий из латексов методами ионного отложения и желатинирования, при про-

изготовлении самовулканизирующихся и быстро вулканизирующихся клеев и паст. Содержание их в резиновых смесях составляет от 0,1 до 1,0 мас. ч., в некоторых случаях до 3,0 мас. ч.

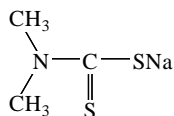
К числу ускорителей, которые растворимы в воде, относятся такие ускорители, как:

Диметилдитиокарбамат диметиламмония. Торговое название: *Ускоритель К-45*:



Белый порошок, разлагающийся в воздухе. Ультраускоритель, температура вулканизации 141°C. Дозировка – 0,5 мас. ч., незначительное отклонение дозировки ускорителя от оптимальной резко снижает прочностные свойства вулканизатов. Вызывает сильную подвулканизацию.

Диметилдитиокарбамат натрия. Торговое название: *Карбамат МН*:



Кристаллический порошок белого цвета с характерным запахом.

Поскольку эти ускорители растворимы в воде, то они применяются в виде 10%-х водных растворов при вулканизации тонкостенных латексных изделий, температура вулканизации 90–95°C. При этом часть ускорителей поглощается каучуком из водного раствора. Смесь двух ускорителей, в частности диметилдитиокарбамата натрия, в сочетании с ускорителем диметилдитиокарбаматом диметиламмония позволяет осуществить вулканизацию при комнатной температуре.

Дитиокарбаматы активируются гуанидинами и альдегидами, но снижают свою активность в присутствии тиурамов и альтакса. Ускорители этого класса, вследствие очень высокой активности, нельзя вводить в каучуки при изготовлении резиновых смесей (это имеет отношение к ненасыщенным каучукам). Причиной этого является то, что данные ускорители вызывают подвулканизацию резиновых смесей даже при их изготовлении и переработке. Для вулканизации БК и СКЭПТа они вводятся непосредственно в каучук.

В цинковых солях вулканизационная активность ускорителей выпадает в ряду:

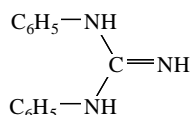
диметил ДТК < диэтил ДТК < этилфенил ДТК < дибутил ДТК.

В целом ускорители класса ДТК применяются для низкотемпературной вулканизации при производстве различных изделий из латекса. Ускорители этого класса не окрашивают резиновые изделия, не придают им запаха и вкуса. Особенностью ускорителей класса ДТК является то, что они стабилизируют резины, т. к. ингибируют процессы окисления путем разрушения гидроперексидов.

1.2.5. Гуанидины

Ускорители этого класса характеризуются средней активностью процесса вулканизации. Наиболее широко они используются при вулканизации эбонитовых и массивных резиновых изделий.

Наиболее широко применяется **дифенилгуанидин**. Торговое название: *ДФГ, Вулкацит D, DPG*:



Несмотря на низкую критическую температуру действия ($\approx 111^\circ\text{C}$) дифенилгуанидин обеспечивает медленное течение процесса вулканизации, что обуславливает стойкость к подвулканизации. ДФГ часто используется в сочетании с тиозалами, сульфенамидами, дитиокарбатами, тиурамами, т. к. это активизирует их действие.

Дозировка в резиновых смесях при индивидуальном использовании 2–4 мас. ч. в присутствии обычно применяемых дозировок активаторов вулканизации и необходимого количества серы.

Совместное действие ускорителей

В технологической практике широко используются смеси двух, а иногда и трех ускорителей. Совместное применение ускорителей позволяет:

- в ряде случаев достичь благоприятной кинетики вулканизации, в частности, замедлить подвулканизацию, расширить плато и снизить реверсию;
- достичь повышения вулканизационной активности ускорителей.

Двойные системы ускорителей по оказываемому ими действию на вулканизацию каучуков могут быть разделены на следующие группы:

- **системы с взаимной активацией ускорителей** (например, ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид (альтакс) и дифенилгуанидин (ДФГ));

- **системы с активацией одного ускорителя** (N-циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц) и ДФГ). Вулканизационная активность таких систем не превосходит активности входящего в систему наиболее сильного ускорителя в случае самостоятельного его применения в эквимольной концентрации;

- **системы с аддитивным действием ускорителей.**

Почти все смеси ускорителей начинают проявлять активность при более низкой температуре, чем отдельные входящие в их состав ускорители, и в производственных операциях могут вызывать подвулканизацию. В некоторых случаях наблюдается увеличение индукционного периода вулканизации при увеличении скорости вулканизации в главном периоде.

Механизм действия ускорителей

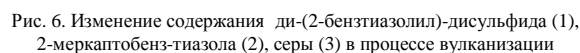
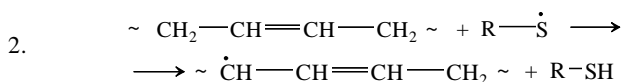
Установлено, что в процессе вулканизации ускорители принимают участие в следующих реакциях:

- взаимодействуют с серой, переводя ее в активное состояние;
- взаимодействуют с каучуком, при этом каучук может вулканизоваться и в отсутствие серы;
- принимают участие в побочных реакциях, например реакциях окисления, ускоряя или замедляя этот процесс.

Отдельные стадии взаимодействия ускорителей с каучуком, серой и активаторами носят радикальный или цепной характер.

В настоящее время нет единой теории, объясняющей действие ускорителей. Предполагают, что в результате взаимодействия серы, ускорителя и активатора вулканизации образуются промежуточные комплексы и присоединение серы к цепи каучука происходит за счет дальнейших превращений этих комплексов. Механизм процесса вулканизации различен для разных типов ускорителей. Например, установлено, что ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид в отсутствие серы может осуществлять процесс вулканизации самостоятельно, но с меньшей скоростью, чем в присутствии серы (рис. 6).

Образование бензтиазолильных радикалов и радикалов серы доказано спектрами ЭПР и тем, что ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид инициирует полимеризацию при 120°C.


$$1. \quad \begin{array}{c} \sim \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \sim + \text{R}-\dot{\text{S}} \longrightarrow \\ \longrightarrow \sim \text{CH}_2-\underset{\text{SR}}{\underset{|}{\dot{\text{C}}\text{H}}}-\text{CH}-\text{CH}_2 \sim \end{array}$$

$$\text{Ka}' + \text{Ka}' \longrightarrow \text{Ka} \text{---} \text{Ka}$$

Наличие связей С—С подтверждается тем, что вулканизаты, полученные с ди-(2-бензтиазолил)-дисульфидом без серы обладают термической стойкостью, приближающейся к термической стойкости радиационных вулканизатов.

В присутствии серы, образующиеся при вулканизации бензтиазолильные радикалы могут взаимодействовать с серой



Наряду с этой реакцией, которая в присутствии серы является наиболее вероятной, могут идти и другие реакции.

На рис. 7 представлены кинетические кривые вулканизации каучуков в присутствии 2-меркаптобензтиазола (1) и сульфенамидного ускорителя (2). Кинетика процесса вулканизации каучуков в присутствии большинства ускорителей описывается кривой 1. В случае сульфенамидных ускорителей кинетическая кривая присоединения серы имеет S-образный характер (2).

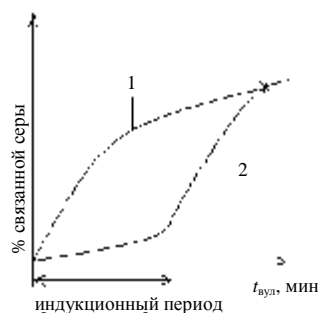
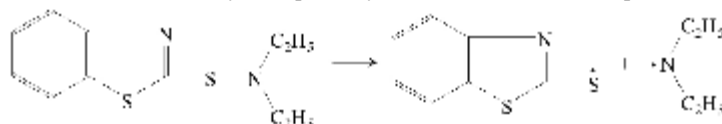


Рис. 7. Кинетические кривые вулканизации каучуков

Такого вида кинетика благоприятна при получении многослойных изделий, т. к. в первые 5–10 мин. процесс идет медленно, т. е. резиновая смесь в индукционном периоде находится в пластичном или вязкотекучем состоянии. Затем скорость значительно увеличивается (скорость в главном периоде у сульфенамидных выше, чем в присутствии ускорителей класса тиазолов) и оптимальные значения свойств оба

вулканизата достигают одновременно. Однако в первом случае нет индукционного периода, и материал с самого начала теряет свои пластические свойства. Наличие индукционного периода дает возможность затекания одного материала в другой, что приводит к большей монолитности и однородности изделий. S-образный характер кривой в присутствии сульфенамидных ускорителей объясняется не только тем, что связь S–N несколько прочнее, чем связь S–S, в результате чего и возникает индукционный период, но и тем, что в присутствии сульфенамидных ускорителей образуются при вулканизации радикалы, которые превращаются в 2-меркаптобензтиазол и диэтиламин, т. е. в результате одного акта распада образуются два сильнодействующих ускорителя, что и объясняет высокую скорость вулканизации в главном периоде:



И 2-меркаптобензтиазол, и диэтиламин были обнаружены экспериментально.

Влияние ускорителей на природу поперечных связей и свойства резин

Ускорители различных типов по разному влияют на природу поперечных связей, образующихся в каучуке при вулканизации. Это в значительной степени и определяет основные физико-механические свойства вулканизатов. В результате вулканизации могут образовываться полисульфидные, дисульфидные, моносulfидные, углерод-углеродные и другие связи (табл. 2). Чем меньше атомов серы в поперечной связи, тем она прочнее, а вулканизаты более устойчивы к термоокислительному воздействию.

Структура вулканизационной сетки (тип поперечных связей) оказывает не только большое влияние на стойкость резин к термоокислительному воздействию, но и на их динамическую и статическую прочность. Установлено, что наибольшую динамическую прочность имеют вулканизаты, содержащие –C–C– связи, т. к. в этом случае большое влияние на динамическую прочность оказывает температурный режим эксплуатации изделий. Самая большая статическая прочность у вулканизатов с полисульфидными связями. Например, у вулканизата из СКИ-3, содержащего в качестве вулканизирующей группы серу, сульфенамидный

ускоритель и активатор, прочность 34 МПа, а у вулканизатов из СКИ-3 с –C–C– связями (в присутствии пероксидов) прочность ~8,5 МПа. В реальных резинах содержатся связи различных типов.

Таблица 2

Типы поперечных связей в зависимости от состава вулканизирующей группы

Состав вулканизирующей группы	Тип поперечных связей
S в отсутствие ускорителей	Главным образом циклические внутримолекулярные структуры
S + ускорители + активаторы	$\sim \text{C} - \text{S}_x - \text{C} \sim$
S + ДФГ	$\sim \text{C} - \text{S}_x - \text{C} \sim$
ТМТД (тиурам Д) без серы	$\sim \text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{C} \sim$, $\sim \text{C} - \text{S} - \text{C} \sim$, $\sim \text{C} - \text{C} \sim$
ТМТД + S + активаторы	$\sim \text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{C} \sim$, $\sim \text{C} - \text{S} - \text{C} \sim$
Тиазолы + S + активаторы	Занимают промежуточное положение между ДФГ и тиурамом
Пероксиды	$\sim \text{C} - \text{C} \sim$
АФФС	$\sim \text{C} - \text{C} \sim$, $\sim \text{C} - \text{O} - \text{C} \sim$
γ -излучение	$\sim \text{C} - \text{C} \sim$
γ -излучение + S	$\sim \text{C} - \text{C} \sim$, $\sim \text{C} - \text{S}_x - \text{C} \sim$

Эффективные вулканизирующие системы

На формирование вулканизационных структур, кроме природы ускорителя и каучука, большое влияние оказывают:

1. Количественное соотношение между серой и ускорителем.
2. Температура вулканизации.

При увеличении температуры вулканизации (выше 160°C) резиновых смесей, содержащих серу и ускорители, наблюдается сильная перевулканизация (реверсия), обусловленная распадом образовавшихся в начальный период структурирования полисульфидных поперечных

связей. Предотвращение перевулканизации является одной из важнейших задач при разработке активных вулканизирующих систем для высокотемпературной вулканизации, особенно для резиновых смесей, перерабатываемых литьем под давлением.

Одним из способов создания активных вулканизирующих систем высокотемпературной вулканизации является использование «полуэффективных» и «эффективных» вулканизирующих систем.

В «полуэффективных» вулканизирующих системах используется повышенное содержание ускорителя по отношению к сере. Содержание серы либо снижается до 1 мас. ч., либо часть серы заменяется веществами – донорами серы.

В «эффективных» вулканизирующих системах содержание серы уменьшается до 0,5 мас. ч. или она совсем исключается при соответствующем увеличении содержания ускорителя вулканизации или доноров серы. При разработке эффективных и полуэффективных вулканизирующих систем необходимо, чтобы они обладали высокой стойкостью к подвулканизации и обеспечивали высокую скорость структурирования. В качестве доноров серы в таких системах могут применяться тиурамди- и тиурамтетрасульфиды, а также некоторые специально разработанные ускорители вулканизации, например, N, N'-дитиодиморфолин (ДТДМ или сульфазин R).

Преимуществом этих ускорителей перед тиурамдисульфидом является то, что их введение в резиновые смеси обеспечивает значительно меньшую склонность к подвулканизации. В качестве основных ускорителей вулканизации в эффективных вулканизирующих системах обычно используются сульфенамидные ускорители.

Применение «эффективных» и «полуэффективных» вулканизирующих систем позволяет получать при высоких температурах вулканизаты с уменьшенным числом полисульфидных связей, обладающих высокими прочностными и динамическими свойствами, высокой теплостойкостью и стойкостью к тепловому старению.

Особенности применения ускорителей в резиновых смесях на основе различных каучуков

Выбор вулканизирующей группы зависит от требований, предъявляемых к изделию в условиях эксплуатации, а также особенностей переработки и вулканизации каучука и ингредиентов.

Для вулканизации каучуков с высокой непредельностью (НК, СКИ-3, СКД, БСК и БНК) возможно применение всех классов

ускорителей вулканизации. Обычно в резиновых смесях на основе НК и СКИ содержится повышенное количество серы (до 3 мас. ч.) и меньшее количество ускорителя, чем в смесях на основе бутадиеновых, бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков (серы до 2–2,25 мас. ч.). С учетом природных белковых веществ в НК, ускоряющих вулканизацию, содержание ускорителей вулканизации в смесях на основе СКИ увеличивают примерно на 10% по сравнению с НК. Для резиновых смесей, наполняемых техническим углеродом и применяемых для изготовления наиболее массовых изделий (автомобильных покрышек, конвейерных лент, различных технических изделий, резиновой обуви и др.), широко применяют различные сульфенамидные ускорители, обеспечивающие высокую технологическую надежность резиновых смесей при переработке, а также получение резин с высокими физико-механическими и динамическими свойствами.

Повышение содержания ускорителей вулканизации в смесях при постоянном содержании серы приводит к увеличению скорости вулканизации резиновых смесей и значений напряжений при удлинении вулканизатов, а также к некоторому снижению относительного удлинения. Прочность вулканизатов при этом изменяется незначительно, несколько улучшается их термостойкость и сопротивление накоплению остаточных деформаций при постоянной деформации. Однако увеличение содержания ускорителей вулканизации приводит к повышению стоимости резин.

С увеличением содержания серы при постоянном содержании ускорителя также повышается скорость вулканизации и значения напряжений при удлинении вулканизатов, но одновременно уменьшается плато вулканизации, ухудшаются динамические свойства и стойкость к тепловому старению.

Для вулканизации смесей на основе каучуков с малой непредельностью (БК и СКЭПТ) обычно применяют системы ускорителей с высокой активностью и ультраускорители. В этих смесях очень ограничено применяют сульфенамидные ускорители, дибензтиозолилдисульфид, дифенилгуанидин и другие ускорители основного характера. Наиболее распространены системы ускорителей:

1. Меркаптобензтиазол (каптакс) – тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д).

2. Меркаптобензтиазол (каптакс) – тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д) – диэтилдитиокарбамат цинка.

Наиболее эффективными ускорителями вулканизации являются дитиокарбаматы теллура и меди. Общее содержание ускорителей

вулканизации в резиновых смесях составляет 2–4 мас. ч. Содержание серы при вулканизации составляет 1,5–2,0 мас. ч. Скорость вулканизации повышается с увеличением неопределенности каучука.

1.3. Активаторы вулканизации

Органические ускорители проявляют наиболее активное действие при вулканизации в присутствии некоторых соединений, которые получили название **активаторов вулканизации**. Активаторы можно разделить на две группы: *неорганические* и *органические*.

Неорганические – это, главным образом, оксиды двухвалентных металлов (цинка, свинца, кадмия, магния, стронция, кальция, висмута или их комбинаций), гидрооксиды, карбаматы магния и кальция и др.

Органические – это преимущественно жирные кислоты (стеариновая, олеиновая, лауриновая, синтетические жирные кислоты), их соли (например, стеарат цинка) и др.

К активаторам вулканизации относят также некоторые органические основания (моно-, ди- и триэтаноламины), смесь этиленгликоля и стеарата аммония и др.

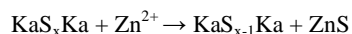
Характер действия активаторов зависит от типа каучука, применяемых ускорителей, наполнителей и температуры вулканизации.

Наиболее эффективное действие оксиды металлов оказывают в присутствии поверхностно-активных веществ, в основном жирных кислот – стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и их цинковых солей, а также в присутствии бензойной кислоты и некоторых ее замещенных, оксиэтилированных алкилфенолов.

Влияние активаторов на структуру вулканизатов и соответственно на их физические, механические и эксплуатационные свойства разнообразно.

В присутствии оксида цинка при вулканизации резиновой смеси всегда образуются цинковые соли ускорителей и сульфид цинка. Получаемые вулканизаты характеризуются более высокими физико-механическими показателями прочности, сопротивлением раздиру и динамической выносливостью. Скорость же присоединения серы возрастает незначительно. Установлено, что в присутствии активаторов увеличивается концентрация поперечных связей при одном и том же количестве связанной серы. Это свидетельствует об увеличении доли межмолекулярных и уменьшении доли внутримолекулярных связей.

Установлено также, что оксиды взаимодействуют с серой полисульфидных связей вулканизатов с образованием поперечных связей меньшей степени сульфидности:



Увеличение степени сшивания и уменьшения сульфидности связей приводит к повышению напряжений при удлинении и повышению термоокислительной стойкости.

Поверхностно-активные вещества, благодаря их мицелярной растворимости приводят к солюбилизации ускорителей вулканизации, серы, оксидов и, таким образом, способствуют образованию сульфидирующего комплекса.

1.4. Замедлители подвулканизации

Преждевременную вулканизацию (подвулканизацию) резиновых смесей при переработке можно предотвратить, применяя соответствующие ускорители с высокой критической температурой действия или большим индукционным периодом вулканизации. Время до начала подвулканизации можно также увеличить используя специальные вещества – *замедлители подвулканизации (антискорчинги)*.

Основными требованиями к замедлителям подвулканизации являются:

1. Увеличение продолжительности нахождения резиновых смесей в текучем состоянии при температурах переработки.
2. Отсутствие влияния их на скорость вулканизации, а также на физико-механические свойства вулканизатов.

Эффективность действия различных соединений в качестве замедлителей преждевременной подвулканизации зависит от состава вулканизирующей группы и от типа полимера. Вулканизационную активность ускорителей всех классов уменьшают органические кислоты, которые не только замедляют подвулканизацию, но и задерживают вулканизацию.

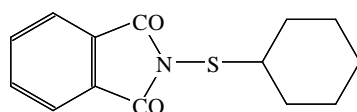
Наибольшее распространение в качестве замедлителей подвулканизации кислотного характера получили:

Фталевый ангидрид $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$ – белый кристаллический порошок, без запаха. Температура плавления $\geq 130,5^\circ\text{C}$. Эффективный антискорчинг резиновых смесей, содержащих тиазольные ускорители вулканизации, в сочетании их с гуанидинами и тиурамами. Дозировка 0,2–0,75 мас. ч. В отличие от других кислых органических продуктов достаточно хорошо диспергируется в резиновых смесях и незначительно влияет на скорость вулканизации.

Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – кремово-белый или белый маслянистый порошок. Температура плавления $\geq 120^\circ\text{C}$. Стабильна при хранении, нетоксична. Хорошо диспергируется в смесях и

не окрашивает их. Замедлитель подвулканизации при температурах технологической обработки резиновых смесей и слабый активатор при температурах вулканизации. Дозировка 1–2 мас. ч.

Одним из наиболее эффективных замедлителей подвулканизации резиновых смесей, содержащих ускорители классов тиазолов и сульфенамидов, является *N*-циклогексилтиофталимид. Торговые названия: *Сантагард PVI*, *Вулкалент G*, *Дуслин P*, *Антискорчинг СТР*:



Действие данного вещества пропорционально его содержанию. Эффект действия объясняется связыванием меркаптобензтиазола в смесях, что приводит к выведению последнего из процесса вулканизации. Одновременно в смеси образуется циклогексилтиобензтиазол, являющийся эффективным ускорителем, обеспечивающим вулканизацию с индукционным периодом. Дозировка 0,1–0,5 мас. ч.

2. ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ

Старение резин

При длительном хранении или эксплуатации каучуков, резин и резиновых изделий изменяются их физические, химические и механические свойства. Такие изменения свойств получили название **старение**. Выяснение механизмов процесса старения и изыскание средств защиты каучуков и резин от старения является важнейшими вопросами химии и технологии резины.

В настоящее время точно установлено, что основной причиной таких изменений свойств является окисление каучуков и резин. Воздействие тепла, света, излучения, механических деформаций и присутствие катализаторов окисления (солей металлов переменной валентности) активируют и ускоряют окисление каучуков и резин.

Различают следующие виды старения:

- 1) тепловое (термическое, термоокислительное) – старение в результате окисления, активированного теплом;
- 2) утомление – старение в результате усталости, вызванной действием механических напряжений и окислительных процессов, активированных механическим воздействием;
- 3) окисление – старение, активированное металлами переменной валентности;
- 4) световое – старение в результате окисления, активированное ультрафиолетовым излучением;
- 5) озонное – старение под действием озона;
- 6) радиационное – старение под действием ионизирующих излучений.

Эластомеры по сравнению с другими полимерами характеризуются следующими отличительными чертами:

- высокой реакционной способностью к кислороду и озону (ненасыщенные каучуки);
- соизмеримостью скоростей деструкции и структурирования, развивающихся при всех видах старения;
- существенным влиянием на старение и эффективность стабилизаторов оказывает не только природа каучука, но и многочисленные химически активные вещества, растворенные, диспергированные в каучуке и участвующие в образовании трехмерной сетки;

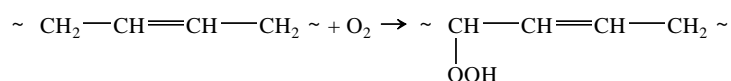
– одновременным протеканием при старении гомо- и гетеролитических процессов, распространяющихся на полимерные цепи и поперечные связи.

Старение эластомеров включает две практически важные проблемы: защиту каучуков и стабилизацию резин. Если в первом случае защита осуществляется только с помощью антиоксидантов, то во втором – вследствие чрезмерного разнообразия условий эксплуатации резин помимо антиоксидантов используют антиозонанты, противоутомители, светостабилизаторы, высокотемпературные стабилизаторы, антирады, защитные воска, комплексообразователи и некоторые другие продукты.

Окисление каучуков и резин

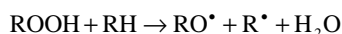
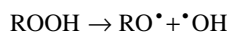
Результаты изучения процесса окисления каучука и влияния на него различных факторов показали, что окисление каучука является автокаталитическим процессом с вырожденными разветвлениями.

Первичными продуктами окисления каучуков являются пероксиды. Образование пероксидов может происходить вследствие активации молекулярного кислорода за счет свободной энергии двойных связей соединения, участвующего в реакции, и превращения молекул кислорода $O=O$ в группу $-O-O-$. Установлено, что предельные соединения присоединяют активированные молекулы кислорода в основном к атомам углеродометиленовых групп в α -положении к двойной связи, образуя гидропероксиды:

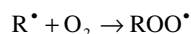


Такие пероксидные соединения в некоторых условиях могут быть весьма устойчивы. При освещении НК ультрафиолетовыми лучами в условиях низких температур 80–90% поглощенного каучуком кислорода в первой стадии окисления находится в виде гидропероксидных соединений. Накопление гидропероксидов $ROOH$, являющихся главными промежуточными продуктами окисления, происходит при получении и в процессе предварительной обработки каучуков. Пероксиды являются автокатализаторами цепной реакции окисления. Цепные реакции протекают в три стадии: инициирование, или образование начальных активных центров, рост цепи и обрыв цепи. При повышенных температурах, под действием света и других факторов происходит инициирование окисления

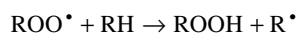
каучуков, состоящее в образовании радикалов, причем главную роль в инициировании играют полимерные гидропероксиды ROOH, которые распадаются или взаимодействуют с молекулами полимера RH:



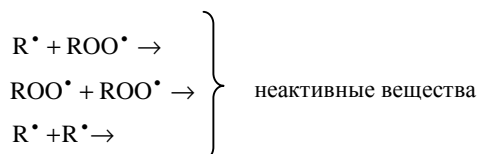
Развитие и разветвление цепи происходит в результате взаимодействия образовавшихся полимерных радикалов с кислородом:



В результате взаимодействия пероксидных полимерных радикалов с новыми молекулами каучука и отрывом от них атомов водорода, находящихся в α -метиленовой по отношению к двойной связи группе, с образованием полимерных радикалов:



Обрыв цепи может происходить вследствие взаимодействия радикалов друг с другом, в результате чего образуются неактивные вещества:



Продукты реакции окисления каучука разнообразны, в них обнаружены органические соединения следующих классов: гидропероксиды; спирты; кислоты; сложные эфиры; альдегиды и кетоны, эпоксиды, простые эфиры, пероксиды и др.

Скорость окисления каучука, а также развитие вторичных процессов стабилизации радикалов зависит от их структуры. Наличие в цепи атомов или групп, оказывающих положительный или отрицательный индукционный эффект на атомы водорода соседних с ними C–H–групп, будет замедлять или ускорять окислительные процессы. Группы –OH, –Cl, –CN, –C₆H₅, обладающие отрицательным индукционным эффектом, будут замедлять окисление, а группы –CH₃, =CH₂, которые обладают положительным индукционным эффектом, ускоряют окисление.

С учетом влияния заместителей в цепи макромолекул по уменьшению скорости окисления диеновые каучуки располагаются в следующий ряд:

Изопреновые > бутадиеновые > бутадиенстирольные >
бутадиеннитрильные > хлоропреновые.

Каучуки с малой непредельностью и предельные каучуки отличаются высокой стойкостью к окислению. В результате окисления в каучуках происходят сложные процессы превращения, приводящие к деструкции и структурированию, причем преобладание того или другого процесса зависит от природы каучука и содержащихся в нем компонентов.

Преимущественная деструкция наблюдается в эластомерах, содержащих в цепи заместители с положительным индукционным эффектом (изопреновые каучуки, бутилкаучук, полиизобутилен).

Так, в натуральном и изопреновых каучуках в начале процесса окисления появляется липкость, повышается растворимость в органических растворителях, снижается вязкость растворов и вязкость самого полимера, увеличивается его пластичность. В дальнейшем липкость может исчезнуть, образуются твердые продукты (вследствие конденсации полярных групп), и каучук может потерять эластичность.

В бутадиеновых каучуках преобладают процессы структурирования, о чем свидетельствует увеличение гелевой фракции, уменьшение растворимости полимера, затвердевание.

Направление процессов зависит от условий окисления (температура и давление воздуха). Процессы окисления каучуков могут быть замедлены введением специальных защитных добавок – **стабилизаторов** (ингибиторов, противостарителей, антиоксидантов).

Кинетика поглощения кислорода каучуком (рис. 8) характеризуется ярко выраженным индукционным периодом, во время которого не наблюдается видимого протекания реакции взаимодействия каучука с молекулярным кислородом, далее реакция развивается с большой скоростью. Индукционный период уменьшается с повышением температуры, в присутствии солей меди, железа и кобальта, а также при удалении из НК смол, содержащих естественные противостарители. При ингибированном окислении каучуков значительно снижается скорость и увеличивается индукционный период реакции.

Практически старение протекает всегда в присутствии ингибиторов, так как все выпускаемые синтетические каучуки стабилизируются противостарителями, а НК содержит природные противостарители.

Компоненты, входящие в состав резин, могут оказывать различное влияние на скорость окисления и на действие противостарителей, и поэтому старение резины будет существенно отличаться от старения каучуков.

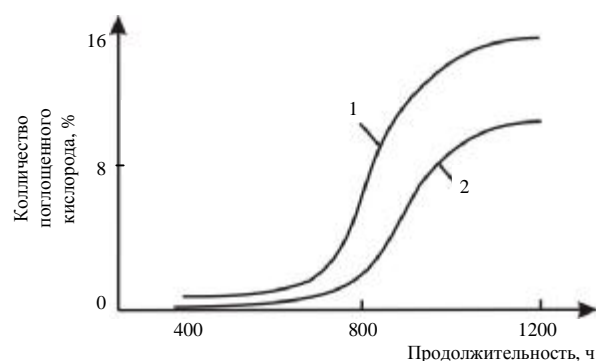


Рис. 8. Кинетика поглощения кислорода натуральным каучуком:
1 – каучук, экстрагированный ацетоном;
2 – неэкстрагированный каучук

Непосредственно процесс окисления каучуков и резин может быть охарактеризован по скорости поглощения кислорода и длительности индукционного периода при окислении или по степени изменений свойств в зависимости от длительности старения.

Для каучуков в процессе старения при повышенных и нормальных температурах определяют изменение вязкости (например, по Муни), пластоэластических свойств (пластичности, жесткости и эластичного восстановления по Дефо), вязкости растворов, содержание гель-фракции. Определяют также физико-механические свойства вулканизатов, полученных на основе испытуемых образцов.

Для резин в процессе старения при повышенных температурах оценивают изменения физико-механических показателей. Обычно изменение свойств выражают в виде коэффициента старения резины K по любому показателю по формуле

$$K = \frac{A}{O}$$

или по формуле

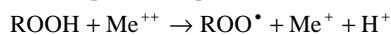
$$K = \frac{O - A}{O} 100\%,$$

где O – показатель, характеризующий свойства резины до старения;
 A – показатель того же свойства после старения.

Влияние солей металлов переменной валентности на старение

Окисление каучуков и резин, как свободное, так и ингибированное, значительно ускоряется солями металлов переменной валентности (меди, кобальта, железа, титана, марганца и др.). Их наличие в каучуках может быть обусловлено остатками катализаторов и инициаторов, применявшихся при синтезе, а в резинах примеси таких солей могут содержаться в ингредиентах.

Каталитическое действие металлов переменной валентности основано на их активном взаимодействии с гидропероксидными группами каучуков и иницировании процесса окисления:



Активность металлов переменной валентности зависит от природы каучука и от вида соединений, в котором находится металл в каучуке. Так, FeCl_2 даже при содержании 0,02 мас. % оказывает сильное разрушающее действие на вулканизаты, в то время как FeSO_4 ускоряет старение вулканизатов только при содержании 0,8 мас. % и более. Соли жирных или смоляных кислот растворимы в углеводородных полимерах, и их действие проявляется в существенно большей степени, чем действие нерастворимых оксидов того же металла. Для НК и СКИ влияние солей поливалентных металлов сказывается при их содержании, равном 10^{-3} – 10^{-4} мас. %. Старение БСК под влиянием солей тяжелых металлов происходит в 20–40 раз медленнее старения НК. Действие металлов переменной валентности в каучуках и резинах может быть подавлено добавками веществ, образующих с металлами неактивные соединения. Такими веществами являются некоторые ускорители вулканизации, в частности дитиокарбамат и тиурамдисульфиды, способные образовывать с металлами недиссоциирующие комплексы, а также некоторые широко применяемые в промышленности противостарители.

Тепловое старение резин

При тепловом старении резин, которое протекает при повышенных температурах, необратимо изменяются практически все основные физико-механические свойства. Эластичность и способность

к высокой деформации при этом всегда уменьшаются в результате изменения состава и структуры вулканизата при взаимодействии кислорода, уменьшения активной части вулканизационной сетки и др.

Скорость теплового старения увеличивается с повышением температуры, причем закономерности в изменении скорости старения отличаются у резин различного состава. Для резин на основе непрерывных каучуков закономерность изменения свойств от температуры старения будет оставаться постоянной примерно до 100°C. Достаточно длительная работоспособность резин на основе НК и СКИ-3 сохраняется при температурах до 100°C, для резин на основе СКД, СК(М)С всех марок, БНК всех марок и наирита – примерно до 130°C, для резин на основе БК, СКЭП и СКЭПТ, акрилатных каучуков и ХСПЭ – примерно до 150°C. Определив закономерности изменения свойств при ускоренном старении (при повышенной температуре), можно прогнозировать изменения свойств в условиях хранения и эксплуатации резин при умеренных температурах.

Ингредиенты резиновых смесей существенно влияют на тепловое старение. Так, активные наполнители, особенно высокодисперсный техуглерод, адсорбируют ингибиторы окисления и таким образом уменьшают их активное влияние на старение резины. Однако тот же техуглерод может являться акцептором свободных радикалов и замедлять окисление. Характер влияния на окисление будет зависеть от его природы, от типа ингибиторов, введенных в резину и от характера вулканизационных связей.

Ускорители вулканизации, а также продукты их превращения, остающиеся в резинах (меркаптаны, карбаматы и др.), могут участвовать в окислительных процессах. Меркаптбензтиазол, дитиокарбаматы, тиурамсульфиды вызывают разложение гидропероксидов по молекулярному механизму и способствуют таким образом защите резин от термического старения, являясь простейшими противостарителями. Этим может объясняться высокая стойкость к термическому старению полученных вулканизатов.

Существенное влияние на термическое старение оказывает природа вулканизационной сетки. При умеренной температуре (до 70°C) свободная сера и полисульфидные поперечные связи замедляют окисление. Однако при повышении температуры перегруппировка полисульфидных связей, в которую может вовлекаться и свободная сера, приводит к ускоренному окислению вулканизатов, которые оказываются в этих условиях нестойкими. Поэтому необходимо подбирать вулканизирующую группу, обеспечивающую образование стойких

к перегруппировке и окислению поперечных связей (малая сульфидность, углерод-углеродные и др.).

При эксплуатации резин в среде масел, воды и при повышенных температурах может наблюдаться улетучивание и вымывание противостарителя из вулканизата. Наиболее эффективным способом предотвращения этих явлений в процессе эксплуатации является применение противостарителей, фиксированных на полимерных цепях. Это может достигаться введением в резиновые смеси п-нитрозофенолов и п-нитрозоаминов, которые в процессе вулканизации способны реагировать с макромолекулами.

Утомление резин при многократных деформациях

Основные виды резиновых изделий (шины, конвейерные ленты, ремни, рукава и др.) в процессе эксплуатации подвергаются различным видам деформаций. Поэтому изыскание путей стабилизации резин в процессе утомления и продление срока их службы – важнейшая экономическая задача при использовании каучука, резины, синтетических волокон и пластических масс.

Как и при старении в статических условиях, при утомлении основными факторами, определяющими изменение свойств, являются термоокислительные процессы. Однако под действием механических нагрузок происходит дополнительная механическая активация окислительных процессов, которая увеличивается с ростом амплитуды механической деформации.

Механическая активация ускоряет разрыв полисульфидных связей, что в свою очередь может привести к ускорению окислительных процессов.

Именно вследствие механической активации окислительных процессов выносливость вулканизатов в условиях многократных деформаций в воздушной среде по сравнению с инертной существенно понижается.

Обычно ингибиторы термического старения оказываются эффективными при защите резин в условиях динамического нагружения.

Для получения резин, стойких в условиях многократных деформаций, необходимо:

1. Создать вулканизационные структуры, обеспечивающие сохранение пространственной сетки в процессе утомления (поперечные связи невысокой сульфидности).
2. Вводить ингибиторы, препятствующие развитию термоокислительных процессов.
3. Высокая диффузионная способность ингибиторов.

Хорошее защитное действие в условиях многократных деформаций проявляют вторичные ароматические диамины.

Старение под действием света

В практике при эксплуатации резиновых изделий (шины, галоши и др.) всегда наблюдается совместное действие света и кислорода, поэтому приходится рассматривать их суммарное влияние на процесс старения.

В отличие от термического старения, которое происходит по всему объему, световому старению подвергаются поверхностные слои каучука и резин. Наиболее активное действие оказывает фиолетовая и ультрафиолетовая части спектра. При действии лучей красной и инфракрасной частей спектра следует учитывать их дополнительное тепловое воздействие.

Старение каучуков на свету является фотохимическим процессом: молекула каучука поглощает квант энергии, соответствующей длине волны света, переходит в состояние возбуждения. Это состояние неустойчивое: либо молекула отдает энергию в виде светового кванта (флуоресценция), либо энергия превращается в химическую и расходуется на реакции окисления и деструкции. Чем меньше длина волны, тем больше энергия кванта и возбуждение молекулы. По сравнению с каучуком вулканизаты характеризуются более широкой полосой поглощения видимой части спектра, при этом чем продолжительнее вулканизация, тем шире область поглощения.

Защита резин от светового старения имеет практическое значение. В основном стойкость резин к световому старению зависит не от стойкости полимера, а от свойств других ингредиентов, которые могут выступать в роли светофильтров, ингибиторов или сенсibilизаторов.

Очень хорошим светофильтрующим действием обладает технический углерод, который полностью поглощает видимый свет и сильно отражает ультрафиолетовые лучи. Резины, наполненные техническим углеродом, практически не нуждаются в дополнительной защите от действия света.

Значительным светофильтрующим действием обладают такие светлые наполнители, как оксид цинка и диоксид титана, которые, однако, вызывают обесцвечивание красителей.

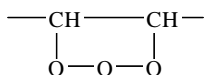
Существенное фотосенсибилизирующее действие на резины оказывают некоторые широко применяемые противостарители, в частности фенил-β-нафтиламин, альдоль-α-нафтиламин и др. Фотосенсибилизирующее действие различных добавок может быть устранено при использовании различных веществ, оказывающих светофильтрующее действие.

Светостабилизаторами, существенно защищающими резины от светового старения в присутствии различных ингредиентов, являются диэтил- и дибутилкарбаматы никеля.

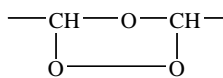
Озонное старение резин

Разрушение резин под влиянием озона является одним из наиболее активных видов старения. В отличие от кислородного старения, протекающего по всему объему, озон действует исключительно на поверхности резины. Кроме того, по характеру происходящих химических реакций озонное старение каучука и резин резко отличается от старения под влиянием обычного атмосферного кислорода.

Озон весьма энергично взаимодействует с молекулами каучука по месту двойных связей, образуя озониды:



Данные соединения легко перегруппировываются в относительно устойчивые изоозониды:



Однако изоозониды также легко разлагаются с образованием продукта окисления каучука. При наличии деформации растяжения под действием озона на поверхности резины возникают трещины, направленные перпендикулярно растягивающему усилию. Быстро разрастаясь, они приводят к разрушению резины.

При действии озона на нерастянутую резину или каучук появляется окисленная поверхностная хрупкая пленка, но трещин при этом не наблюдается.

Стойкость резин к действию озона характеризуется временем до появления трещин, или временем индукционного периода $\tau_{и}$, и временем до разрушения образца $\tau_{р}$.

С увеличением деформации образцов до определенного для каждой резины «критического» значения $\tau_{и}$ и $\tau_{р}$ уменьшаются. Дальнейшее ее увеличение уже не будет сказываться на $\tau_{и}$, а для некоторых случайных $\tau_{и}$ даже увеличится за счет ориентационного упрочнения резины. Значения критической деформации для резин на основе непредельных каучуков находится в пределах от 10 до 35%.

Многие резиновые изделия при эксплуатации всегда находятся в напряженном состоянии (например, шины, рукава, ремни). Для увеличения сопротивления озонному старению при конструировании резиновых изделий следует избегать внешних напряжений; не менее важно равномерное распределение ингредиентов в каучуке для устранения «внутренних» напряжений.

Концентрация озона у земной поверхности колеблется от $2 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ % (мас.) и вполне достаточна для того, чтобы вызвать растрескивание резин на основе непредельных каучуков за короткий срок.

Резины на основе различных каучуков можно разделить на четыре группы:

- особо стойкие резины на основе фторкаучуков, этиленпропиленовых, силасановых каучуков, хлорсульфированного полиэтилена и полиизобутилена, не растрескивающиеся при действии атмосферного озона в течение нескольких лет и устойчивые более 1 ч при концентрации 0,1–1% (мас.);

- стойкие резины на основе бутилкаучука, полиуретанов, тиоколов, а также хлоропренового каучука с добавлением защитных веществ, не растрескивающиеся при действии атмосферных концентраций озона в течение нескольких лет и устойчивые более 1 ч при концентрации 0,01% (мас.);

- умеренно стойкие резины на основе хлоропренового каучука без защитных добавок и резины на основе непредельных каучуков (НК, БСК, БНК, СКИ-3, СКД) с защитными добавками, не растрескивающиеся при действии атмосферных концентраций озона в течение нескольких месяцев и устойчивые более 1 ч к концентрации озона около 0,001% (мас.);

- нестойкие резины на основе всех высоконепредельных каучуков, кроме хлоропренового, без защитных добавок, растрескивающиеся при действии атмосферных концентраций озона в течение нескольких дней (до 1 месяца).

Для защиты от действия озона применяют совместно физические и химические противозоностарители (антиозонанты).

Химические антиозонанты способствуют каталитическому разложению озона на поверхности резины и вступают во взаимодействие с пероксидными радикалами, пероксидами и другими продуктами взаимодействия каучука с озоном, способствуя структурированию разрушенных при озонировании молекул полимеров.

Из химических антиозонантов высокой активностью обладают алкил- и арилзамещенные п-фенилдиамина.

Для защиты цветных резин применяются фенолсульфиды, трибутилмочевина.

Действие физических антиозонантов основано на их миграции к поверхности резин и образовании на ней защитной пленки, препятствующей взаимодействию озона с каучуком.

Наибольший эффект защиты резин достигается применением смеси химических и физических антиозонантов, причем действие таких композиций больше аддитивного действия обоих компонентов. Это объясняется тем, что при наличии пленки воска на поверхности резины ускоряется миграция к поверхности химического антиозонанта. Повысить озоностойкость резин на основе непредельных каучуков можно также их совмещением с каучуками малой непредельности, например, со СКЭПТ, полихлоропреном или хлорбутилкаучуком.

Атмосферное старение резин

В реальных атмосферных условиях эксплуатации резины подвергаются совместному действию озона, кислорода, света, тепла, влажности и механических напряжений. Действие всех этих факторов порождает многочисленные, одновременно протекающие химические реакции, которые, как правило, оказывают взаимоусиливающее действие на скорость разрушения резин.

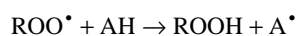
Атмосферостойкость характеризуется изменением различных свойств при экспонировании образцов в естественных условиях. Естественно, что атмосферостойкость резин будет зависеть от географической широты и условий экспонирования. Поэтому для получения резин, стойких к атмосферным воздействиям, необходимо обеспечивать их защиту от старения с учетом условия эксплуатации конкретного резинового изделия.

Противостарители

Замедление процесса окисления, исходя из механизма реакции окисления, может идти по двум направлениям: ингибирование инициирования и ингибирование развития цепи. В соответствии с этим, противостарители (стабилизаторы, ингибиторы и антиоксиданты) могут быть подразделены на две большие группы: противостарители, ингибирующие инициирование за счет разложения гидропероксидов, поглощения светового излучения, дезактивации ионов металлов переменной валентности, и противостарители, обрывающие цепи.

Активность ингибиторов зависит от их строения. Многие соединения (меркаптаны, сульфиды, дитиокарбаматы, дитиофосфаты и др.) могут ингибировать окисление за счет взаимодействия с гидропероксидами с образованием неактивных продуктов и являются превентивными противостарителями.

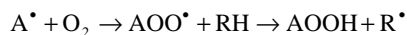
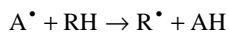
Наиболее распространенными противостарителями, которые обрывают цепи, связывая пероксидные радикалы, являются фенолы и амины, способные легко отдавать водород:



Защитное действие противостарителя будет определяться стабильностью радикала A^\bullet , который будет в дальнейшем реагировать с другими свободными радикалами, возникающими при окислении каучука, с образованием неактивных продуктов:



Таким образом, задерживается окисление или взаимодействие со стабильными молекулами с образованием новых радикалов, которые будут осуществлять передачу цепи и соответственно ускорять окисление:



Несмотря на то, что старение каучука вызывается главным образом действием кислорода, единого универсального противостарителя нет. В зависимости от назначения резиновых изделий, условий эксплуатации применяют различные противостарители и их смеси.

Выбор противостарителя зависит от природы полимера, степени его чистоты и природы примесей, условий получения каучука, растворимости противостарителя в каучуке, токсичности, стоимости.

Большое значение имеет растворимость противостарителей в каучуке. Наибольшее затруднение вызывают противостарители, хорошо растворимые при повышенных температурах и малорастворимые при обычной температуре. Такие вещества мигрируют на поверхность резины.

Для правильного выбора противостарителя и особенно для сохранения его в каучуке и резине необходимо:

- знать летучесть противостарителя в условиях сушки и переработки каучука;
- учитывать его физическое состояние и технологические свойства;
- знать влияние на свойства резиновой смеси;
- учитывать влияние на скорость вулканизации и технические свойства вулканизата.

Одним из важных факторов, определяющих выбор противостарителя, является его влияние на изменение окраски резин в процессе старения.

Как правило, при увеличении содержания противостарителя в каучуке или резиновой смеси эффективность его действия возрастает.

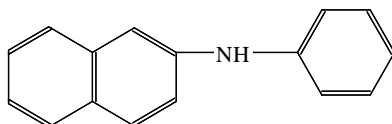
Однако для многих противостарителей существует оптимальная концентрация, выше которой эффективность его действия не увеличивается, а иногда даже падает. Оптимальное содержание противостарителя устанавливается с учетом условий эксплуатации резиновых изделий и экономических соображений. В большинстве случаев содержание противостарителей, добавленных при получении каучука, составляет 1–2% (мас.), а введенных в резиновые смеси (в зависимости от их назначения) – от 0,5–5% (мас.). Причем большее содержание противостарителей должно быть в смесях для изделий, эксплуатирующихся при повышенной температуре, в условиях многократной деформаций и др. Для предотвращения выцветания противостарителей широко применяются комбинации противостарителей.

Наиболее распространенными противостарителями для каучуков и резин являются замещенные фенолы и ароматические амины.

2.1. Амины

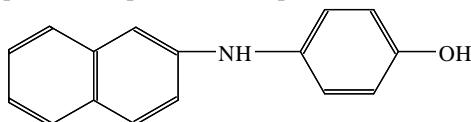
Применение аминов в качестве противостарителей определяется их способностью взаимодействовать с полимерными радикалами, образующимися при распаде гидропероксидов, за счет отрыва атома водорода аминной группы. Эта способность, а также стабильность образующихся при этом радикалов противостарителей зависит от его структуры.

Фенил-*б*-нафтиламин. Торговые названия: *неозон Д*, *нафтам-2*:



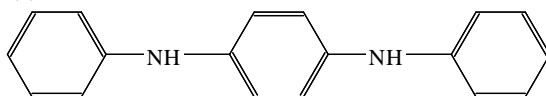
Противостаритель общего назначения. Эффективно защищает каучуки и резины от теплового старения и утомления, т. е. является антиоксидантом и противоутомителем. Дозировки до 2 мас. ч. В настоящее время применяется ограниченно. В шинной промышленности не используется, так как обладает канцерогенным действием.

П-окси-фенил-б-нафтиламин (параоксинеозон):



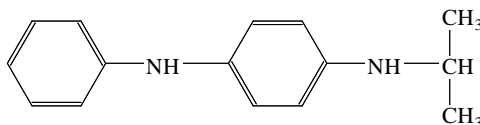
Антиоксидант и антиозонант. Хорошо защищает каучуки и резины от теплового старения, а также статически нагруженные резины от атмосферного старения, т. е. в этом случае выполняет роль антиозонанта.

N, N'-дифенил-п-фенилендиамин. Торговые названия: *Диафен ФФ, ДФФД:*



Эффективный антиоксидант и противоутомитель. В каучуке растворяется 0,25–0,35 мас. ч. При больших концентрациях легко выцветает. Окрашивает резины. Используется в резинах из НК, БСК, СКИ, СКД. Рекомендуемая дозировка до 0,35 мас. ч. в резинах из НК и 0,7 мас. ч. в резинах из БСК. Из-за плохой растворимости в каучуке часто используется в смеси с другими противостарителями.

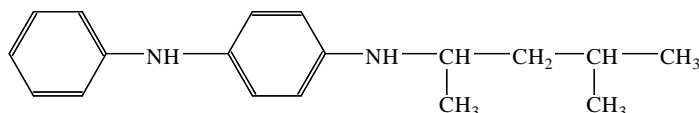
N-фенил-N'-изопропил-п-фенилендиамин. Торговые названия: *продукт 4010NA, диафен ФП, Дусантокс IPPD, Сантофлекс IPPD, Вулканокс 4010, Перманакс IPPD, Антиоксидант IPPD:*



Это противостаритель полифункционального действия. Он эффективно защищает резины от теплового, озонного старения и от утомления. Особенно эффективно защищает статически и динамически напряженные резины от озонного старения. До настоящего времени является непревзойденным антиозонантом для темных резин. Дозировки: 0,5–2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Применяется в шинной промышленности, промышленности РТИ и других отраслях резиновой промышленности.

Особенно эффективен с хинолом ЭД, а также в сочетании с ацетонанилом. При совместном применении указанных противостарителей проявляется эффект синергического действия, т. е. эффект взаимного усиления. В последнее время наиболее широко применяется с ацетонанилом в сочетании с воскоподобными продуктами. Недостатки: повышенная растворимость в водных растворах, токсичность, летучесть.

***N*-фенил-*N'*-1,3-диметилбутил-*p*-фенилендиамин.** Торговые названия: Сантофлекс 13, Сантофлекс 6PPD, Вулканокс 4020, Дусантокс 6PPD, Преманакс 6PPD, антиоксидант 6PPD:

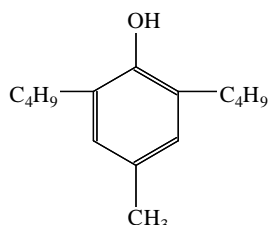


Антиоксидант, антиозонант, противоутомитель. В меньшей степени, чем *N*-фенил-*N'*-изопропил-*p*-фенилендиамины вымывается из резин при контакте с водой. Дозировка: 2–3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Окрашивает резины и примыкающие к ним материалы. Применяется в шинной промышленности и производстве резинотехнических изделий.

2.2. Замещенные фенолы

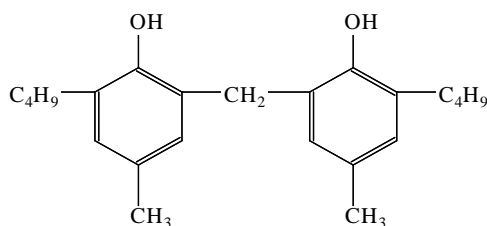
Так же, как и для аминов, эффективность действия замещенных фенолов определяется способностью взаимодействовать с полимерными радикалами и определяется легкостью отрыва атома водорода фенольной группы и стабильностью образовавшегося радикала.

2,6-дипретбутил-4-метилфенол. Торговые названия: Ионол, Алкофен БП:



2,6-дитретбутил-4-метилфенол широко используется в качестве стабилизатора неокрашивающихся изопреновых и бутадиеновых каучуков, применяемых в производстве цветных резиновых изделий, а также изделий, применяемых в пищевой промышленности. Он хорошо растворяется в каучуках, однако обладает высокой летучестью.

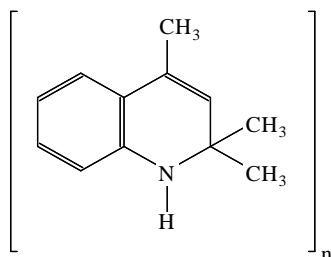
2,2'-метилден-бис-(4,4'-метил-6,6'-третбутилфенол). Торговые названия: *Продукт 2246, Бисалкофен БП*:



Это белый порошок, нетоксичный и нелетучий. Хорошо защищает резины от теплового старения и умеренно от утомления. Дозировка от 0,1 до 1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Применяется в белых и цветных резинах на основе НК и СК, для изготовления изделий, применяемых в фармацевтической и пищевой промышленности, изделиях медицинского назначения и в латексных изделиях.

2.3. Продукт конденсации ацетона с анилином

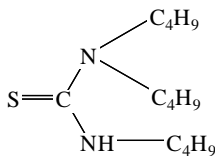
Полимер 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин. Торговые названия: *Ацетонанил Р, Ацетонанил Н, Флектол, Флектол Н, Вулканокс Н, НS, Анокс НВ, Перманакс ТQ*:



Имеет удобную выпускную форму. Ацетонанил защищает резины на основе НК и синтетических каучуков от теплового и светозонного старения. Используется в сочетании с ароматическими диаминами. Легко диспергируется в каучуке и не выцветает на поверхность при дозировках более 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

2.4. Производные тиомочевины

Для защиты светлых и цветных резин используется **3-бутил-тиомочевина**:

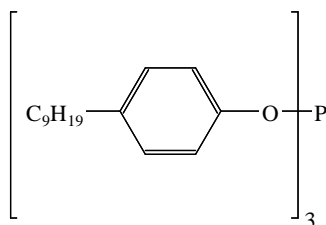


Дозировка 1–2 мас. ч. на 100 мас. ч. Увеличивает склонность смесей из НК и СКИ-3 к подвулканизации.

2.5. Эфиры фосфористой кислоты

Активными противостарителями, способными разрушать полимерные гидропероксиды, а также взаимодействовать со свободными радикалами, являются эфиры фосфористой кислоты.

Три (n-нонилфенил)-фосфит. Торговое название: *фосфит НФ, полигар, АО-6*:



Светло-желтая вязкая жидкость с плотностью 980–990 кг/м³, широко применяется как неокрашивающий стабилизатор для БСК, БНК и других каучуков.

2.6. Физические противостарители

К ним относятся воскоподобные продукты, которые выпотевают на поверхности резиновых изделий и образует пленку, которая защищает резины от атмосферного старения.

Кроме того, действие микрокристаллических восков, очевидно, объясняется тем, что они способствуют миграции химических противостарителей на поверхность резины, тем самым еще в большей степени защищая резины от атмосферного старения.

К физическим противостарителям относятся: *ЗВ-1, ЗВ-2, Парафин, Паралайт 17, Паразон 11, Озокерит 60, ОМ-1, ОМ-7, Церезин 80, Окерин 2122Н, Бромвик* и др. Дозировка: 1–3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука, введение больших количеств неэффективно из-за снижения восками физико-механических показателей резин.

3. НАПОЛНИТЕЛИ

Роль наполнителя и их классификация

Одним из способов модификации свойств полимерных материалов является их наполнение – введение твердых, жидких и газообразных веществ – наполнителей, которые, равномерно распределяясь в объеме получающейся композиции, образуют четко выраженную границу раздела с полимерной средой.

Наибольшее практическое применение получили твердые тонкодисперсные порошкообразные наполнители органического и неорганического происхождения.

Введение наполнителей способствует улучшению физико-механических и технологических свойств полимеров, а также увеличению объема материала (разбавление полимера), т. е. снижению его стоимости. Кроме того, наполнители применяют для изменения окраски полимерных изделий.

Действие наполнителя определяется множеством факторов – формой и размером частиц, особенностями взаимодействия с полимером и между частицами наполнителя в среде полимера, количеством наполнителя и другими.

При введении наполнителей в полимер между полимером и наполнителем возможно адсорбционное, а в некоторых случаях и химическое, взаимодействие на границе двух фаз. Это взаимодействие тем сильнее, чем больше поверхность контакта полимера с наполнителем, т. е. чем меньше размер частиц наполнителя и, соответственно, больше его поверхность. Адсорбционное и химическое взаимодействия на границе раздела фаз существенно зависят от природы полимера и наполнителя, от свойств поверхности наполнителя, наличия на ней низкомолекулярных веществ, а также от условий смешения полимера с наполнителем.

Модификация свойств резин проявляется в повышении напряжений при удлинении, износостойкости, сопротивления раздиру, твердости, а для резин на основе некристаллизующихся каучуков и в повышении их прочности.

Введение наполнителя в каучук позволяет также повысить тепло-, масло- и бензостойкость резин.

Наполнители классифицируют:

1. По происхождению:

– *органические* – получаемые из органического сырья (технический углерод и пластики);

– *неорганические* – представляющие собой неорганические соединения, которые могут быть получены в дисперсном виде.

2. По усиливающему действию:

– *активные* – которые называются усилителями;
– *неактивные* – инертные или иногда их называют также разбавителями.

Это деление на активные и инертные наполнители очень условно, так как величина усиливающего эффекта зависит от природы эластомера и характера его взаимодействия наполнителем.

Активные наполнители – это тонкодисперсные вещества, введение которых в каучук позволяет значительно улучшить механические свойства резин.

Неактивные наполнители не изменяют механические свойства резин, но способствуют улучшению технологических свойств резиновых смесей.

Общепринято считать техуглерод и белые сажи – активными, а неорганические малодисперсные материалы и пластики – неактивными наполнителями.

При увеличении содержания активного наполнителя в каучуке до определенного предела прочностные свойства вулканизатов улучшаются, а при дальнейшем увеличении прочность при растяжении, сопротивление раздиру и истиранию начинают уменьшаться, в то время как жесткость (модули) и твердость продолжают повышаться. Таким образом, при усилении эластомеров существует **оптимум наполнения** – т. е. такое содержание наполнителя, при котором достигаются максимальные прочностные показатели. Оптимум наполнения для различных вулканизатов не одинаков и возрастает с повышением температуры. Фактором, определяющим усиливающее действие наполнителей, является их **дисперсность**, характеризуемая размером частиц или **удельной поверхностью**.

Для усиления каучука могут применяться наполнители с размером частиц от 5 до 1000 нм, причем наибольшими усиливающими свойствами обладают наполнители с размером частиц от 10 до 50 нм. С уменьшением размеров частиц наполнителя (с увеличением их удельной поверхности) увеличивается поверхность его контакта с эластомером и, соответственно, возможность взаимодействия на границе контакта. При размерах частиц наполнителя меньше 25–30 нм происходит их агломерация, что вызывает существенные затруднения в получении однородных дисперсных систем. Оптимальное содержание наполнителя, как правило, уменьшается с уменьшением размера его частиц.

Взаимодействие эластомера с наполнителем определяется природой наполнителя или характером его поверхности. Чем больше полярность самого наполнителя или его поверхности, тем меньше он взаимодействует с неполярными эластомерами, и наоборот. Свойства поверхности наполнителя можно изменять адсорбцией поверхностно-активных веществ или прививкой на поверхность определенных функциональных групп. Чем больше взаимодействие эластомера с наполнителем, тем, как правило, выше эффект усиления.

Влияние одних и тех же наполнителей на прочность резин из разных каучуков разное. Наибольшее увеличение прочности (в 10–12 раз) достигается в резинах на основе некристаллизующихся каучуков. Прочность вулканизатов на основе кристаллизующихся каучуков может не увеличиваться при введении наполнителей или возрастает незначительно (в 1,1–1,6 раза) по сравнению с ненаполненными. Однако при введении усиливающих наполнителей в такие каучуки существенно увеличивается сопротивление истиранию и напряжения при удлинении вулканизатов. Для достижения максимального эффекта усиления в кристаллизующиеся каучуки следует вводить меньше наполнителя, чем в некристаллизующиеся.

Введение наполнителей во всех случаях позволяет снизить стоимость резиновых изделий и в ряде случаев, как уже отмечалось, улучшить технологические свойства резиновых смесей.

К активным наполнителям, прежде всего, относится технический углерод разных марок, лигнины, различные смолы и такие неорганические наполнители, как коллоидная кремнекислота (белая сажа), силикаты и оксиды металлов.

Среди названных активных наполнителей особенно велика роль технического углерода для резин на основе синтетических некристаллизующихся каучуков общего назначения, которые без усиливающих наполнителей, позволяющих модифицировать их свойства, не могли бы получить такого широкого применения.

3.1. Технический углерод

Как основной усилитель каучука технический углерод начали применять с 1918 г. главным образом в протекторных резинах для шин. С переходом резиновой промышленности на синтетические каучуки потребление технического углерода значительно увеличилось. В настоящее время 90% производимого технического углерода потребляется резиновой промышленностью.

Технический углерод представляет собой тонкодисперсное порошкообразное вещество, состоящее из углерода, полученное сжиганием или термическим разложением газообразных или жидких углеводородов. Кроме углерода (от 95 до 99%), в техническом углероде содержится водород и сера, которые переходят в него из сырья и распределяются по всему объему частицы.

Выпускается большое число различных марок технического углерода, различающихся способом производства, видом используемого сырья, физико-химическими характеристиками и элементным составом, а также размером частиц, который характеризуется удельной поверхностью – общей поверхностью всех частиц, находящихся в единице массы.

При *канальном (диффузионном) способе* технический углерод получают при неполном сгорании природного газа или его смеси с маслом (например, антраценовым) в горелочных камерах, снабженных целевыми горелками. Полученный из диффузионного пламени технический углерод осаждается на металлических швеллерах (каналах).

При *печном способе* технический углерод получают при неполном сгорании и термическом разложении распыленных жидких ароматических углеводородов (масел) или их смеси с природным газом в специальных реакторах (печах). Полученный технический углерод выносятся из реактора в виде аэрозоля продуктами горения и охлаждается водой.

При *термическом способе* технический углерод получают высокотемпературным разложением природного газа или ацетилен в специальных реакторах без доступа воздуха.

При каждом способе производства в зависимости от вида применяемого сырья и условий технологического процесса можно получать технический углерод различных марок, отличающихся удельной поверхностью и некоторыми другими свойствами.

Из названных способов получения технического углерода в наибольшей степени удовлетворяет различным требованиям печной способ. Этот способ наиболее экономичен, в значительно меньшей степени загрязняет окружающую среду, дает возможность получить большой ассортимент марок технического углерода.

В соответствии с классификацией марок, принятой ранее (ГОСТ 7885-75), марки технического углерода формируется следующим образом: первая буква обозначает способ его производства (Д – диффузионный, П – печной, Т – термический, А – автотермический или ацетиленовый), следующие одна или две буквы – вид использованного сырья (М – жидкое сырье (масло), Г – газообразное сырье (газ), МГ – смесь

двух видов сырья). Возможны дополнительные обозначения марки, уточняющие некоторые характеристики технического углерода.

С 1986 г. принята система обозначения видов технического углерода (ГОСТ 7885-86), в которой буква обозначает способ его получения, а каждая цифра трехзначного числа является индексом, показывающим соответственно такие его характеристики, как средний арифметический диаметр, нм, удельная адсорбционная поверхность по адсорбции азота, м²/г, и показатель адсорбции дибутилфталата (ДБФ), см³/100 г. Способ получения обозначается следующими индексами: К – канальный (диффузионный), П – печной, Т – термический, А – ацетиленовый, С – специальный. Значение индексов, характеризующих основные свойства, представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Индексы для характеристики основных свойств
технического углерода**

Индекс	Средний арифметический диаметр частицы, нм	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г	Показатель адсорбции ДБФ, см ³ /100г
0	до 10	до 35	до 50
1	10–19	35–70	50–70
2	19–25	70–90	70–80
3	25–30	90–110	80–90
4	30–39	110–130	90–105
5	39–48	130–160	105–120
6	48–60	160–250	120–140
7	60–100	250–400	140–160
8	100–200	400–700	160–200
9	200 и более	700 и более	200 и более

Характеристика технического углерода основных марок, применяемых в резиновой промышленности, приведена в табл. 4.

Отражающий эту классификацию и торговые марки ГОСТ 7885-86 «Углерод технический для производства резины. Технические условия» может прекратить свое действие. Его планируется полностью заменить на ГОСТ Р99 «Технический углерод дисперсный. Технические условия», который приближен к требованиям стандарта США ASTM D1765-98 «Стандартная классификационная система для технического углерода, применяемого в резинотехнических изделиях».

Таблица 4

Характеристика технического углерода

Марки технического углерода		Удельная геомет-рическая поверх-ность, м ² /г	Активность по услов-ной проч-ности	Масля-ное число, мл/100 г	рН водной суспен-зии
По ГОСТ 7885-86	По ГОСТ 7885-75				
Марки канального технического углерода					
К354	ДГ-100	~100	активный	75–85	3,7–4,5
Марки печного технического углерода					
П245	ПМ-105	~105	высоко-активный	99–109	7–9
П234	ПМ-100	~100	высоко-активный	97–105	7–9
П324	ПМ-75	~75	активный	95–105	7–9
П514	ПМ-50	~50	средне-активный	96–110	7–9
П701	ПМ-33Н	~33	полуак-тивный	60–80	7–9
П705	ПМ-30В	~30	полуак-тивный	100–120	7–9
П803	ПМ-15	~15	мало-активный	85–105	7–9
Марки термического технического углерода					
Т900	ТГ-10	~10	мало-активный	25–35	7–8
Автотермический технический углерод					
А-327	АТГ-70	~70	средне-активный	130–150	7–8

В табл. 5 приведены заданные значения и типичные описательные значения техуглерода различных марок согласно ASTM D1765-98.

По этому стандарту используется четырехзвенная классификация в которой:

– первый буквенный символ указывает на влияние техуглерода на скорость вулканизации типовой (стандартной) резиновой смеси. Буква «N» используется для обозначения нормальной скорости вулканизации, типичной для печных видов технического углерода. Буква «S»

свидетельствует о пониженной скорости вулканизации и обозначает канальный продукт, обладающий этим свойством вследствие технологии получения или другие виды техуглерода, модифицированные с целью понижения скорости вулканизации (стандартных) резиновых смесей;

Таблица 5

Свойства техуглерода различных видов

Заданные значения			Типичные описательные значения			
Классификация по ASTM	Йодное адсорбционное число, г/кг	Адсорбционное число ДБФ, см ³ /100 г	Адсорбция ДБФ сжатым образцом, см ³ /100 г	Площадь поверхности по многооточечной адсорбции азота, м ² /г	Площадь внешней поверхности по адсорбции азота, м ² /г	Насыпная плотность, кг/м ³
N110	145	113	98	130	117	335
N120	122	114	98	126	113	335
N124	117	104	89	122	121	370
N135	151	135	117	141	–	320
S212	–	85	82	120	105	400
N220	121	114	100	115	105	345
N234	120	125	103	120	113	320
N293	145	100	92	130	109	375
S315	–	79	75	91	86	450
N326	82	79	69	78	78	465
N330	82	102	88	79	76	375
N339	90	120	101	92	88	345
N347	90	124	100	85	83	335
N356	92	154	112	91	87	280
N539	43	111	84	40	39	385
N550	43	120	88	41	39	360
N582	100	180	114	80	–	190
N630	36	78	62	34	32	465
N650	36	122	87	37	34	370
N683	35	133	–	37	35	335
N754	24	58	57	25	24	495
N774	29	72	62	29	29	495
N787	30	80	74	30	32	450
N907	–	34	–	10	9	–
N990	–	43	40	9	8	–

– второй символ – цифровой индекс, который указывает диапазон значений удельной поверхности по азоту, который разделен на 10 групп, а именно: группа «0» соответствует удельной поверхности более 150 м²/г; группе «1» – 121–150 м²/г; «2» – 100–120 м²/г; «3» – 70–99 м²/г; «4» – 50–69 м²/г; «5» – 40–49 м²/г; «6» – 33–39 м²/г; «7» – 21–32 м²/г; «8» – 11–20 м²/г; «9» – 0–10 м²/г;

– третий символ является цифрой, указывающей на абсорбционное число дибутилфталата (ДБФ) в качестве заданного стандартом интервала;

– четвертый символ также является цифрой и характеризует качество техуглерода по типично описательным значениям стандарта.

Типичные описательные значения состоят из следующих характеристик:

1. Число абсорбции дибутилфталата сжатого образца. Без сжатия образца абсорбция ДБФ описывает интегральную структурность техуглерода с учетом его первичной и вторичной структур. Согласно методу определения образец четыре раза уплотняют при давлении 165 МПа, что приводит к разрушению вторичных структур. Определение абсорбции ДБФ уплотненного образца позволяет оценить степень развития первичных структур.

2. Площадь поверхности по многоточечной адсорбции азота.

3. Площадь внешней поверхности по многоточечной адсорбции азота. Согласно данному методу из общей площади поверхности исключается поверхность под диаметром менее 2 нм. Считается, что этим методом оценивается удельная поверхность, доступная для адсорбции молекулами каучука.

4. Красящая сила, или прочность окраски. Характеризует однородность размеров и степень структурности техуглерода, т. е. чем выше красящая сила, тем более однородны частицы и их вторичные агрегаты.

5. Насыпная плотность, или объемная плотность гранулированного техуглерода. Данный показатель определяет работу упаковочных машин, массу техуглерода в пакете и степень загрузки (объемную) резиносмесителей при вводе в них неуплотненного продукта.

6. Удельная поверхность по цетиламмонийбромиду (ЦТАБ). Позволяет оценить удельную поверхность техуглерода за исключением мелких пор, в которые не смогут проникнуть сегменты каучука.

Дополнительными показателями качества технического углерода могут являться: pH водной суспензии; содержание экстрагируемых (толуолом) веществ; содержание серы; содержание золы; фракционный состав, или распределение гранул по размерам; содержание

мелких частиц, пыли; истираемость гранул; массовая прочность гранул, иногда называемая комкуемостью и характеризующая усилие, при котором между гранулами образуется перемычка; разность усилий при 300% удлинении образцов резины в сравнении с эталонным техуглеродом.

В рецептурах встречаются марки технического углерода приведенные как по ГОСТ, так и по ASTM.

Исходя из характеристики технического углерода, можно вывести следующую классификацию:

1. По влиянию на прочностные свойства и износостойкость резин технический углерод делят на: **высокоактивный, активный, средне- и полуактивный**. Эта классификация совпадает с классификацией по удельной геометрической поверхности. Высокоактивные и активные марки технического углерода имеют удельную геометрическую поверхность 75 м²/г и больше; средне- и полуактивные меньше – 75 и до 30 м²/г; малоактивные – меньше 30 м²/г;

2. По способу производства различают технический углерод, полученный **канальным, печным, термическим, автотермическим способами**;

3. По используемому сырью технический углерод делят на: **газовый** (Г); получаемый **на основе жидкого сырья** (масел – М); получаемый **из смешанного сырья** (газа и жидкие углеводороды – ГМ).

Приведенная классификация является весьма условной.

3.1.1. Характеристики технического углерода

Такие физико-механические показатели технического углерода, как удельная геометрическая поверхность (м²/г) или дисперсность, оцениваемая средним диаметром частиц; структурность, оцениваемая масляным числом (мл/100 г техуглерода); величина рН и энергетическая активность поверхности оказывают существенное влияние на технологию изготовления и переработки резиновых смесей на оборудовании, а также на ряд технических свойств вулканизатов.

Для характеристики влияния технического углерода на технологические процессы резинового производства и свойства резиновых смесей применяются следующие показатели:

- способность к диспергированию технического углерода в каучук и скорость его смешения с каучуком;
- пластичность смесей и эластическое восстановление (усадка);
- подвулканизация резиновых смесей;

- возможность обрабатываться на технологическом оборудовании;
- влияние технического углерода на скорость вулканизации резиновых смесей.

Диспергирование технического углерода в каучуке и *скорость его смешения с каучуком* зависят главным образом от величины удельной геометрической поверхности и уровня структурности технического углерода.

Удельную поверхность технического углерода можно определить методом электронной микроскопии или по величине адсорбции низкомолекулярных веществ на поверхности технического углерода.

Удельная поверхность, рассчитанная по данным электронно-микроскопического анализа, называется **геометрической удельной поверхностью**. При этом принимается, что форма частиц сферическая, а поверхность – идеально гладкая.

Для адсорбции низкомолекулярных веществ доступна вся поверхность частицы с учетом ее неровностей и участков срастания частиц в первичных агрегатах. Удельная поверхность, рассчитанная по адсорбции низкомолекулярных веществ, называется **адсорбционной**.

Отношение адсорбционной удельной поверхности к геометрической показывает степень шероховатости поверхности частиц. Так как размеры макромолекул каучука обычно значительно больше, чем размеры углублений на поверхности частиц, то в углублениях могут адсорбироваться компоненты вулканизирующей группы, что влияет на вулканизацию.

Под **структурностью** технического углерода следует понимать степень срастания первоначально образующихся частиц или зародышей технического углерода с образованием агрегатов или цепочечных структур. Структуры, образующиеся в процессе получения технического углерода, называются **первичными**. Их образование обусловлено возникновением химических связей С–С, что обуславливает высокую прочность первичных структур. Степень структурности определяется способом получения технического углерода и используемым сырьем. В низкоструктурном техническом углероде число частиц в агрегатах – 2–3, а в высокоструктурном составляет 500–600.

Первичные структуры, или агрегаты, соприкасаясь, образуют менее прочные вторичные структуры, прочность которых определяется прочностью образующихся в этом случае ванн-дер-ваальсовых и водородных связей. Эти структуры техуглерода разрушаются при введении в каучук и могут опять восстанавливаться при смешении, хранении, вулканизации и хранении после вулканизации.

Степень структурности принято выражать **масляным числом**, или адсорбцией масла, – это количество (в мл) нелетучей жидкости (например, льняного масла или дибутилфталата), химически не взаимодействующей с техническим углеродом, поглощаемое 100 г технического углерода при растирании (до образования «лепешки»).

Теоретически количество адсорбированного масла должно соответствовать объему промежутков между частицами порошка при предельно плотной их упаковке и полном удалении воздуха. Чем больше развита первичная структура технического углерода, тем в меньшей степени возможна плотная упаковка частиц при смачивании их маслом.

Помимо заполнения промежутков между агрегатами, часть масла адсорбируется их поверхностью. Эта часть масляного числа пропорциональна адсорбционной удельной поверхности технического углерода. Таким образом, масляное число является комплексным показателем: оно увеличивается с ростом удельной поверхности и с повышением уровня структурности.

Йодное число характеризует суммарное наличие макропор и микропор в техуглероде и определяет поверхность, доступную для взаимодействия всех ингредиентов резиновой смеси.

рН водной суспензии – это показатель химической природы поверхности, который характеризует наличие кислородосодержащих группировок на поверхности техуглерода (карбоксильные, фенольные, карбонильные и др.). Чем больше кислородосодержащих группировок на поверхности техуглерода, тем ниже рН (кислые марки техуглерода); чем меньше – тем рН выше (щелочные). С увеличением дисперсности технического углерода содержание соединений кислорода на поверхности частиц растет – рН уменьшается, при уменьшении дисперсности рН увеличивается. Показатель рН существенно влияет на вулканизационные параметры резиновых смесей и на старение резин. Уменьшение рН снижает скорость вулканизации и увеличивает скорость старения резин. С другой стороны, увеличение рН повышает активность техуглерода уже на стадии смешения и вызывает преждевременную вулканизацию и скорчинг резиновых смесей.

3.1.2. Смешение технического углерода с каучуком

Одним из условий усиливающего действия технического углерода является его максимальное диспергирование в резиновой смеси. Улучшение диспергирования оказывает благоприятное действие

на эластичность и прочность вулканизатов при растяжении, а также на сопротивление истиранию. Чем он лучше диспергирован, тем больше поверхность его контакта с каучуком и тем сильнее взаимодействие между ними, приводящее к усилению.

Однако диспергировать технический углерод практически можно до определенного предела. Под предельным диспергированием понимают распределение технического углерода в смеси в виде частиц или первичных агрегатов при полном разрушении вторичных агрегатов (структур). В промышленных смесях часть технического углерода находится в виде комочков и, следовательно, реальная площадь контакта меньше его удельной поверхности.

Энергия, затрачиваемая при диспергировании технического углерода, расходуется главным образом на преодоление взаимодействия между частицами первичных агрегатов. Чем меньше размер частиц, тем больше взаимодействие между ними и тем больше расход энергии.

Грануляция технического углерода затрудняет диспергирование высокодисперсных марок технического углерода с низкой структурностью, образующие наиболее прочные гранулы.

В процессе смешения происходит адсорбция эластомера на поверхности технического углерода, причем адсорбированный эластомер не может быть полностью удален с поверхности частиц действием растворителей. Это свидетельствует о хемосорбции полимера на частицах технического углерода.

Образованию прочных связей между макромолекулами каучука и частицами наполнителя способствуют процессы механодеструкции, протекающие в процессе смешения и сопровождающиеся возникновением свободных радикалов, которые могут взаимодействовать с техническим углеродом. В результате при смешении каучука с техническим углеродом образуется нерастворимый гель (саже-каучуковый гель), и содержание в этом геле связанного каучука зависит от содержания технического углерода в смеси, от его марки (дисперсности, структурности и свойств поверхности), а также от природы эластомера и условий смешения. Как правило, чем больше усиливающее действие технического углерода, тем больше образуется нерастворимого геля.

В процессе смешения технического углерода с каучуком основное время расходуется на его диспергирование в смеси. Различают период введения его в смесь и период диспергирования несмоченных агломератов технического углерода в смеси.

Основным фактором, обуславливающим скорость введения технического углерода в каучук, является степень его уплотнения. Чем

больше дисперсность технического углерода, тем медленнее он вводится в смесь. Марки с большей структурностью вводятся легче, чем с меньшей, но той же дисперсности. Скорости диспергирования различных марок технического углерода существенно различаются. Чем больше степень дисперсности технического углерода, тем труднее он диспергируется.

Таким образом, процесс диспергирования техуглерода несколько отличается от его ввода в каучук, хотя имеются и общие закономерности. Так, скорости ввода различных марок технического углерода в основном близки, но скорости диспергирования различны и определяются:

1. Степенью дисперсности техуглерода – чем она выше, тем медленнее диспергирование.
2. Наличием шероховатостей и окисленной поверхности – с их ростом снижается скорость диспергирования.

Высокоструктурные виды техуглерода диспергируются быстрее, чем низкоструктурные.

В высоковязких каучуках и резиновых смесях диспергирование ускоряется, т. е. с вводом мягчителей снижается скорость диспергирования ввиду снижения вязкости смесей. Поэтому стремятся вводить мягчители в середине процесса приготовления резиновой смеси с целью проведения диспергирования в холодном каучуке без мягчителей, т. е. в условиях повышенной жесткости системы.

Улучшение диспергирования технического углерода в каучуках достигается при двухстадийном смешении, где на первой стадии изготавливаются каучуко-сажевые маточные смеси. При трехстадийном смешении также улучшается диспергирование технического углерода в объеме каучука.

3.1.3. Влияние технического углерода на свойства резиновых смесей

При введении технического углерода в резиновые смеси их вязкость существенно увеличивается за счет гидродинамического эффекта, а также в результате взаимодействия эластомера с техническим углеродом. С увеличением дисперсности и структурности технического углерода вязкость смесей увеличивается. Кроме того, вязкость резиновой смеси зависит от природы эластомера и особенностей его взаимодействия с техническим углеродом. Пластичность смеси находится в обратной зависимости от ее вязкости: чем выше вязкость смесей, тем меньше их пластичность.

С увеличением содержания технического углерода в смеси снижается ее эластическое восстановление и уменьшается ее усадка при шприцевании резиновых смесей, причем главным фактором, определяющим усадку резиновых смесей при шприцевании, является структурность технического углерода. С увеличением структурности, определенной по масляному числу, эластическое восстановление и усадка резиновых смесей уменьшается. Снижению усадки резиновых смесей способствует образование непрерывной цепочечной структуры наполнителя, что особенно выражено для высокоструктурных марок технического углерода.

Влияние технического углерода на вулканизацию резиновых смесей обуславливается значением pH водной суспензии. В зависимости от pH среды технический углерод может замедлить или ускорить процесс вулканизации эластомеров серой в присутствии различных ускорителей вулканизации. Кислая среда, создаваемая техническим углеродом, полученным диффузионным способом, увеличивает время подвулканизации и время достижения оптимума вулканизации особенно в присутствии ускорителей основного характера. Технический углерод, полученный печным способом, имеющий на поверхности минеральные примеси и создающий щелочную среду, вызывает существенную опасность подвулканизации резиновых смесей.

При введении технического углерода в резиновые смеси существенно повышаются напряжения при удлинении и твердость вулканизатов, снижаются относительное удлинение и эластичность, а прочность при растяжении, сопротивление раздиру и истиранию достигают максимального значения, определяющего оптимум наполнения.

Чем выше дисперсность (чем меньше размер частиц), тем больше повышается напряжение при удлинении и твердость вулканизатов с увеличением содержания технического углерода в смеси и тем значительно понижается эластичность и относительное удлинение. Аналогичное влияние оказывает и структурность наполнителя: чем выше структурность, тем больше напряжение при удлинении и твердость, тем меньше эластичность и относительное удлинение.

Технический углерод с наибольшей дисперсностью обеспечивает получение вулканизатов с более высокими прочностными показателями в оптимуме наполнения. Однако после достижения оптимума наполнения более дисперсные марки технического углерода сильнее снижают прочность при растяжении. Структурность технического углерода оказывает существенное влияние на износостойкость резин. С повышением структурности износостойкость повышается.

При введении технического углерода в резиновые смеси увеличивается теплообразование при многократных деформациях вулканизатов. Стойкость к разрушению при многократных деформациях зависит от очень большого числа факторов: режима испытаний, содержания, дисперсности и структурности технического углерода.

При испытании в условиях постоянной нагрузки на образец резины с более высоким напряжением при удлинении меньше деформируются и в соответствии с этим обладают большей работоспособностью. Так как разрушение при многократных деформациях зависит от прочностных свойств вулканизата, то наибольшую выносливость показывают резины, содержащие оптимальное количество технического углерода.

При испытании вулканизатов в условиях постоянной деформации более жесткие резины (с большим напряжением при удлинении) работают в более тяжелых условиях и быстрее разрушаются, однако улучшение прочностных свойств оказывает положительное влияние и в этом случае. Вокруг крупных частиц создаются очаги концентрации напряжений, и резина начинает разрушаться с большей скоростью.

3.1.4. Выбор марки технического углерода

Выбор марки и содержания технического углерода определяется главным образом особенностью работы резинового изделия, технологией производства и экологическими соображениями. Так как технический углерод дешевле каучука, то, естественно, повышение его содержания в резине будет благоприятно отражаться на ее себестоимости, причем марки технического углерода с большим размером частиц имеют, как правило, меньшую стоимость.

Марки печного технического углерода с высокой удельной поверхностью (П245, П234) применяются для изготовления таких изделий, от которых требуется особенно высокая износостойкость, прочность и сопротивление раздиру (протекторы автопокрышек, наружные обкладки протекторных лент, каблуки и подошвы и др.). Резиновые смеси, содержащие технический углерод этих марок, обладают высокой жесткостью и теплообразованием при смещении, а также, соответственно, высокой склонностью к подвулканизации.

Для изготовления ответственных изделий, которые должны обладать улучшенными динамическими свойствами, применяется технический углерод марок П514 и П701, причем технический углерод П701 с меньшей структурностью придает резинам более высокие эластические показатели и меньшую жесткость.

Для производства резиновых изделий, в которых используют большое количество технического углерода – рукава, шланги, различные уплотнители, наружные и внутренние детали обуви – широко применяется технический углерод марок П803 и П705.

Марки технического углерода, получаемого термическим способом, с малой удельной поверхностью и очень малой структурностью используются в производстве изделий, где возможно высокое наполнение при сохранении высоких эластических показателей и малой твердости (уплотнители, обкладки химической аппаратуры и некоторых видов обрешиненных валов и другие изделия технического назначения). Для получения изделий, обладающих повышенной электропроводностью или антистатическими свойствами, применяются марки технического углерода повышенной структурности (А327, П336).

Очень широко в производстве резиновых изделий применяются комбинации различных марок технического углерода. Сочетание разных марок позволяет получать резины с повышенным содержанием технического углерода без ухудшения основных эксплуатационных свойств и с повышением динамической выносливости. Так, в камерных резинах возможно использование двух марок технического углерода П234 (~25 мас. ч.) и П324 (~20 мас. ч.). Применение канального технического углерода ограничивается его высокой стоимостью, связанной с экологическими проблемами его производства.

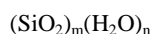
3.2. Минеральные (неорганические) наполнители

К неорганическим наполнителям относятся как минеральные наполнители природного происхождения – мел, каолин и некоторые другие, так и синтетические минеральные наполнители – коллоидная кремнекислота, оксиды и силикаты различных металлов.

Большинство минеральных наполнителей низкоструктурны и имеют неразвитую поверхность, они не создают цепочечных структур и не способствуют гелеобразованию в композициях.

3.2.1. Коллоидная кремнекислота (белая сажа)

По химическому составу – это диоксид кремния, содержащий связанную воду:



По физическому состоянию – это белый порошок, состоящий из пористых сферических частиц размером 10–100 нм. Пористость частиц коллоидной кремнекислоты значительно снижает их взаимодействие с каучуком. Поэтому даже при большой удельной поверхности белая сажа по уровню усиления соответствует полуактивному техническому углероду.

Характеристики основных марок коллоидной кремнекислоты, применяемой в резиновой промышленности, приведены в табл. 6.

Таблица 6

Марки коллоидной кремнекислоты и их характеристики

Марка	Способ производства	Содержание SiO ₂ , %	Удельная поверхность адсорбции, м ² /г	pH водной суспензии
А-380	Пирогенный	99,8	380±40	3,6–4,2
А-300	Пирогенный	99,8	300±30	3,6–4,2
А-175	Пирогенный	99,8	175±25	3,6–4,2
БС-120	Мокрый	>86	120±20	8–9,5
БС-100	Мокрый	>86	75–100	7–8,5
БС-50	Мокрый	>75	45±10	9–10,5
БС-30	Мокрый	>82	35±10	8–10
У-333	Мокрый	>90	40–50	7–9

Цифра в названии марки указывает на удельную геометрическую поверхность, м²/г. Плотность белой сажи больше плотности технического углерода и равна 2000–2420 кг/м³.

Высокодисперсные марки коллоидной кремнекислоты (аэросилы А-175, А-300, А-380) получают газофазным методом путем гидролиза SiCl₄ или SiF₄ водяным паром при t = 1000÷1100°С. Эти сажи характеризуются более высоким содержанием SiO₂.

Марки БС-120 и т. д. получают жидкофазным методом при взаимодействии растворов Na₂SiO₃ (силикат натрия) с кислотами (HCl, H₂CO₃) или двуокисью углерода при t = 70÷90°С в присутствии металлов 2 и 3 группы («мокрый» метод).

В отечественной промышленности применяют, в основном, сажи типа «БС» (они дешевле).

Марки коллоидной кремнекислоты А-175, А-300, А-380 используются главным образом как активные наполнители силоксановых

каучуков, которые без усиливающих наполнителей характеризуются малой прочностью (0,2–0,5 МПа), а при введении, например, аэросила А-380 в количестве 35–50 мас. ч. прочность резин при растяжении увеличивается до 8–12 МПа.

Введение пирогенной коллоидной кремнекислоты более эффективно, чем кислоты, полученной «мокрым» способом. В присутствии пирогенного оксида кремния резины на основе силоксановых каучуков имеют более высокую морозостойкость и лучшие диэлектрические свойства.

Из-за незначительной вязкости силоксановых каучуков диспергирование в них наполнителей сильно затруднено, поэтому силоксановые каучуки выпускают в виде наполненных смесей, которые получают длительным перемешиванием эластомера с наполнителем.

Коллоидная кремнекислота, полученная «мокрым» способом, довольно широко используется в качестве усиливающего наполнителя резин на основе каучуков общего и специального назначения. Она позволяет получать цветные резины на основе некристаллизующихся каучуков, по прочностным свойствам не уступающие резинам, содержащим технический углерод одинаковой удельной поверхности. Оптимальное содержание коллоидной кремнекислоты в резинах 40–60 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Вулканизаты, содержащие высокодисперсный оксид кремния, по сравнению с вулканизатами с техническим углеродом имеют меньшие напряжения при удлинении и более высокую твердость, эластичность и относительное удлинение. Они обладают высокими диэлектрическими показателями.

На поверхности частиц коллоидной кремнекислоты содержатся полярные группы, которые эффективно адсорбируют ускорители вулканизации. Вследствие этого необходимо вводить в резиновые смеси количество ускорителей на 30–50% больше, чем в смеси с техническим углеродом. Для уменьшения количества ускорителей вулканизации и вулканизирующих агентов в смесях, содержащих коллоидную кремнекислоту, применяют некоторые активаторы-амины и гликоли. При введении активаторов (1,5–4,0 мас. ч.) уменьшается вязкость резиновых смесей и ускоряется вулканизация. В качестве активаторов высокую эффективность проявляют ди- и триэтаноламины, дибутил- и циклогексиламин, глицерин, этиленгликоль и др. Эффективность действия активаторов зависит от природы полимера и вида коллоидной кремнекислоты.

Высокодисперсный оксид кремния (особенно сильно гидротированных марок БС-100, БС-120) широко используется в резиновых смесях,

наполненных техническим углеродом, как добавка (5–20 мас. ч.), улучшающая адгезию резины к синтетическим волокнам, тканям на их основе и металлам (каркасные резины, для клиновых ремней).

Введение белых саж в небольших количествах совместно с техническим углеродом в рецептуру протекторных резин для шин, работающих в тяжелых условиях, увеличивает сопротивление элементов его рисунка скалыванию.

Основными недостатками белых саж, ограничивающими их применение в резиновой промышленности, является большая, чем у технического углерода, плотность, худшая смачиваемость каучуками. Для повышения смачиваемости белых саж каучуками их целесообразно подвергать обработке ПАВами.

3.2.2. Оксид цинка

Техническое название – цинковые белила. Оксид цинка (ZnO) представляет собой белый порошок плотностью 5500–5600 кг/м³. Получают ZnO сжиганием металлического цинка в специальных муфельных печах. В резиновом производстве используют цинковые белила трех марок: М-1, М-2, М-3, отличающиеся количеством основного вещества.

Оксид цинка в резиновых смесях играет весьма важную роль: он является активатором ускорителей, усиливающим наполнителем для натурального каучука, вулканизирующим агентом для полихлоропрена и тиоколов, белым красителем и теплопроводящим наполнителем для резин из всех видов каучуков, снижающим теплообразование при многократных деформациях.

Содержание оксида цинка в резиновых смесях: 1–3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука для активации ультраускорителей, 5 мас. ч. – для ускорителей среднего и медленного действия, 10–30 мас. ч. при применении его как теплопроводящего наполнителя для резин, а при дозировке до 60 мас. ч. – как наполнитель для амортизаторов.

3.2.3. Силикаты кальция и алюминия

Высокодисперсные силикаты алюминия и кальция получают взаимодействием водных растворов сульфата алюминия или хлорида кальция с силикатом натрия и последующим выделением нерастворимых силикатов. По своему усиливающему действию силикаты мало отличаются от коллоидной кремнекислоты при одинаковом размере частиц.

При их использовании не требуется применение увеличенного количества ускорителей вулканизации и активаторов. Они применяются при производстве цветных резиновых изделий на основе не кристаллизующихся синтетических каучуков.

3.2.4. Оксид магния (жженая магнезия или магнезия уста)

Оксид магния получается путем термического разложения основного углекислого магния. По физической структуре различают два вида оксида магния: тяжелый и легкий. Насыпная плотность легкого вида оксида магния 190–200 кг/м³, тяжелого – 1000 кг/м³; плотность 3130–3650 кг/м³.

Оксид магния применяется как неорганический ускоритель вулканизации в эбонитовых смесях, а в резиновых смесях из полихлоропрена – как вулканизирующий агент (2–10 мас. ч.) совместно с оксидом цинка и как вещество, нейтрализующее HCl, отщепляющийся от полихлоропрена в процессе вулканизации. В резиновые смеси на основе фторкаучуков оксид магния вводится до 10 мас. ч. для связывания выделяющегося в процессе вулканизации фтористого водорода.

Смешение оксида магния с каучуком представляет значительные трудности, так как он занимает большой объем и очень плохо смачивается каучуком. При смешении оксида магния с синтетическими каучуками необходимо вводить жирные кислоты, канифоль или высокомолекулярные спирты.

В резинах на основе углеводородных каучуков оксид магния проявляет слабое усиливающее действие – несколько повышает напряжения при удлинении, твердость и прочностные свойства, снижает теплообразование в резинах при многократных деформациях.

3.2.5. Каолин

Природный каолин – алюмосиликат общей формулы $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$, содержащий в своем составе большое количество примесей, которые удаляются из него обогащением.

Так как каолины легко диспергируются в воде, для их обогащения может быть применен метод отмучивания, который позволяет удалить крупные примеси, а также разделить каолин на фракции по размеру частиц. Каолин является доступным, дешевым материалом.

При введении в каучук он повышает вязкость резиновых смесей, увеличивает каркасность и снижает усадку. Каолин активно адсорбирует

ускорители вулканизации и противостарители, что следует учитывать при составлении рецептуры смесей.

Благодаря анизотропной структуре частиц каолина, резиновые смеси и вулканизаты, содержащие их, приобретают анизотропные свойства.

Каолин оказывает некоторое усиливающее действие при введении в каучук в количестве 20–30 мас. ч. При введении каолина повышаются напряжения при удлинении, твердость и сопротивление истиранию вулканизатов. Кроме этого, каолины повышают диэлектрические показатели, масло- и бензостойкость, а также кислотостойкость резин. Резины, наполненные каолином, имеют низкое сопротивление раздиру из-за анизотропии его частиц. Особенно эффективно применение каолина совместно с техническим углеродом в смесях на основе не кристаллизующихся каучуков. Получаемая из них резина приобретает повышенное сопротивление разрушению при многократных деформациях.

Каолин находит широкое применение в качестве антиадгезива при сухом опудривании для предотвращения слипания листов резиновых смесей и формованных полуфабрикатов. Он является также одним из главных компонентов антиадгезивных суспензий, применяемых для изоляции от слипания гранулированных резиновых смесей.

3.2.6. Тальк

Природный тальк – это силикат магния общей формулы $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Тальк применяется как наполнитель резиновых смесей, которые после вулканизации должны иметь высокие изоляционные или термоизоляционные показатели, а также в качестве антиадгезива – опудривающего материала для предохранения листов резиновых смесей от слипания. Иногда в тальке проводят вулканизацию различных технических изделий. При введении в каучук тальк придает резинам сильную анизотропию свойств.

В резиновой промышленности применяется тальк первого и второго сортов с гарантированным химическим составом. Тальк первого сорта употребляется как наполнитель резиновых смесей, второго сорта – для опудривания. При склеивании полуфабрикатов тальк должен быть тщательно смыт с поверхности резиновой смеси, так как он может послужить причиной расслоения склеенных поверхностей и расхождения швов.

3.2.7. Мел

Природный мел состоит преимущественно из CaCO_3 , содержание которого достигает 97–99%. Посторонними примесями являются оксиды железа, алюминия и песок.

В резиновой промышленности мел применяется не только как доступный и дешевый наполнитель, но и как антиадгезив для опудривания резиновых смесей. При введении его в резиновые смеси их вязкость изменяется незначительно.

Резиновые смеси, наполненные мелом, легко каландруются и шприцуются, имеют ровную поверхность, хорошо заполняют формы.

Прочностные и эластические свойства резин на основе кристаллизующихся каучуков с увеличением содержания мела постепенно ухудшаются, незначительно увеличивается твердость. В резинах на основе не кристаллизующихся каучуков мел не оказывает усиливающего действия.

Мел широко применяется также при изготовлении губчатых резин. Содержание мела в резиновых смесях может достигать 200 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Кроме природного мела в промышленности применяется осажденный мел.

Активированный осажденный мел является усилителем бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков. При введении 60–70 мас. ч. активированного мела на 100 мас. ч. каучука прочность вулканизатов достигает 8,0–10,0 МПа при высоком относительном удлинении. Применяется совместно с техническим углеродом при производстве различных технических изделий в кабельной промышленности, а также при производстве цветных изделий на основе синтетических каучуков.

3.2.8. Bentonит

Бентонит – алюмосиликат, несколько отличающийся от каолина по химическому составу и строению частиц. Частицы бентонита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) состоят из тонких пластинок, образующих пачки, в которых эти пластинки находятся друг от друга на расстоянии до 100 нм. Под действием воды частицы бентонита распадаются на отдельные пластинки, которые образуют цепочечные структуры и таким образом способствуют образованию тиксотропных дисперсий. Благодаря этому свойству бентонит применяется в латексных смесях, т. к. препятствует оседанию ингредиентов и несколько увеличивает вязкость латексных смесей.

Бентонит удовлетворительно смешивается с каучуками, обеспечивает смесям хорошие технологические свойства, но, так же

как и каолин, адсорбирует на поверхности вулканизирующую группу и противостарители, что, в сочетании с его кислым характером, требует ввода повышенных количеств серы и ускорителей вулканизации.

Бентонит может применяться в резиновых смесях, так как оказывает действие, аналогичное каолину, правда, несколько более усиливающее.

3.2.9. Барит

Природный барит представляет собой сульфат бария $BaSO_4$, содержащий в качестве примесей соединения свинца и железа, от которых зависит его цвет.

В резиновой промышленности природный барит применяется как инертный и химически стойкий наполнитель для кислото- и щелочестойких резин. Перед введением в резиновую смесь барит предварительно измельчают.

В некоторых случаях в качестве усиливающего наполнителя синтетических каучуков применяют осажденный барит (бланфикс), придающий вулканизатам высокое сопротивление раздиру. Оптимальное содержание – 20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Осажденный барит получают из природного барита путем восстановления его углем и последующего разложения серной кислотой.

Существенным недостатком природного и осажденного барита является его высокая плотность – $4500\text{--}4530\text{ кг/м}^3$.

3.2.10. Гипс

Гипсом называют широко распространенный минерал состава $CaSO_4 \cdot H_2O$. При нагревании до 130°C гипс теряет часть воды и переходит в $2CaSO_4 \cdot H_2O$, называемый полуводным гидратом; при нагревании до 200°C гипс переходит в безводную соль $CaSO_4$, которая очень медленно присоединяет воду. В резиновой промышленности применяется полуводный гипс (плотность $2200\text{--}2400\text{ кг/м}^3$), который связывает следы влаги, выделяющейся в процессе вулканизации, и предотвращает образование пор в резине.

3.2.11. Диатомит

Диатомит – это природный материал, который известен под названиями: кизельгур, трепел, инфузорная земля. Аллюмосиликат с преобла-

данием SiO_2 (до 83 мас. %), Al_2O_3 (до 6 мас. %), Fe_2O_3 (3–23 мас. %), MgO (до 1 мас. %) и связанная вода (до 10%). Частицы диатомита имеют размеры 3–5 мкм, pH водной суспензии – 7,0–9,9.

Диатомит – дешевый наполнитель резиновых смесей, обеспечивающий хорошие технологические свойства, повышающий каркасность и снижающий усадку. Обладает некоторым усиливающим действием, повышает напряжение при удлинении и твердость резин.

3.2.12. Пемза

Пемза применяется как наполнитель в эбонитовых и мягких резинах, которые должны быть хорошими диэлектриками, а также как материал для шлифования резиновых изделий. Как наполнитель пемза находит широкое применение в стиральных резинках.

Пемза является продуктом вулканического происхождения, имеет волокнистую пористую структуру. Химический состав пемзы весьма различен, основной составной его частью является кремнезем (от 50 до 80 мас. %), а также щелочноземельные металлы (от 5 до 15 мас. %), вода (до 2 мас. %), оксиды железа, а иногда металлическое железо.

Применяемую в резиновом производстве пемзу предварительно размалывают в тонкодисперсный порошок. Плотность молотой пемзы 2400 кг/м^3 .

Цвет пемзы от светло-серого до бурого. В резиновой промышленности обычно применяется пемза светло-серого цвета.

3.2.13. Фторид кальция

В природе фторид кальция существует в виде плавленого шпата, а синтетический CaF_2 получают взаимодействием растворов фтористого аммония и хлорида кальция. Получающийся белый порошок имеет частицы размером 0,01–0,1 мкм с удельной площадью $25\text{--}30 \text{ м}^2/\text{г}$. Используется в резинах на основе фторкаучуков и других эластомеров для придания изделиям теплостойкости.

3.3. Органические наполнители

В качестве органических усиливающих наполнителей каучуков могут применяться некоторые высокомолекулярные соединения – полистирол и его сополимеры, поливинилхлорид, полипропилен, полиэтилен, синтетические смолы и лигнин.

3.3.1. Полистирол и его сополимеры

Полистирол и его сополимеры с бутадиеном (СКС-70, СКС-85 и ДССК-65/3÷ДССК-65/48) и с нитрилом акриловой кислоты (8 : 2 или 7 : 3), смешанные с БНКС-18, используются в производстве подошв обуви и для повышения жесткости, твердости, маслостойкости вулканизатов, в том числе в цветных резинах, латексных изделиях. Недостатком является сравнительно низкие 60–70°C температуры начала стеклования, что приводит к потере резиной эксплуатационных свойств при нагреве изделия.

3.3.2. Полиэтилен

Полиэтилен выпускают высокой, средней и низкой плотности. Хорошо совместим с каучуками общего назначения. Улучшает технологические свойства смесей, повышает напряжения при удлинении, твердость резин. По усиливающему действию уступает полистиролу. Используется в подошвенных резинах, иногда для модификации шинных резин.

3.3.3. Полипропилен

В резиновой промышленности применяется полипропилен в атактической форме, в виде вязкой жидкости в дозировках до 10 мас. ч., при этом улучшаются технологические свойства резиновых смесей и не изменяются прочностные показатели резин.

Другие виды полипропилена (изотактический) используют в дозировках 5–6 мас. ч. для улучшения каркасности заготовок до вулканизации и обеспечения высокой твердости резин после вулканизации.

3.3.4. Поливинилхлорид (ПВХ)

Используется как наполнитель бутадиен-нитрильных каучуков. Смешивают их в основном двумя способами:

1. Обычным – в резиносмесителе, выгружая смесь при 150–180°C.
2. Смешением двух латексов на заводах синтетических каучуков, что более эффективно.

ПВХ в дозировках около 30 мас. % позволяет значительно повысить озоностойкость резин, при этом увеличивается их прочность, напряжения при удлинении, износостойкость, но ухудшается морозостойкость.

Резины с ПВХ применяются для выпуска маслостойкой изоляции кабеля, изделий, устойчивых к действию нефтепродуктов: шлангов, рукавов, уплотнителей и др.

3.3.5. Смолы на основе производных фенола

Данные смолы представляют собой предполимеры, получаемые взаимодействием фенола с альдегидами, анилином и т. д. Их используют как мягчители при переработке и как наполнители резин.

Применяют для изготовления латексных, тонкостенных изделий, обычных и микропористых подошвенных резин.

3.3.6. Щелочной сульфатный лигнин

Лигнин – высокомолекулярный продукт, являющийся компонентом древесины. Его содержание в древесине составляет 20–30 мас. %.

Если щелочной раствор лигнина смешать с натуральным или синтетическим латексом и совместно осадить кислотой или растворами электролитов, то получается лигнинонаполненный каучук, в котором лигнин является эффективным усиливающим наполнителем.

При содержании 30–50 мас. ч. лигнина резины на основе бутадиен-стирольного каучука по прочностным свойствам становятся похожими на резины, содержащие в качестве наполнителя активные марки технического углерода.

Вулканизаты лигнинонаполненных каучуков имеют высокую твердость и низкие напряжения при удлинении. Они отличаются хорошим сопротивлением тепловому старению. На основе лигнинонаполненного каучука могут быть получены цветные резины.

4. ПЛАСТИФИКАЦИЯ КАУЧУКОВ И ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Одним из важнейших методов модификации полимеров является **пластификация**. Суть ее состоит в изменении свойств полимеров путем введения в них добавок низкомолекулярных веществ – **пластификаторов**, изменяющих вязкость системы, гибкость молекул, подвижность надмолекулярных структур. Пластификаторы вводят в полимеры с целью повышения их эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации.

Действие пластификаторов очень многообразно. В применении к полимерам, находящимся в застеклованном состоянии, пластификацию обычно связывают с понижением температуры текучести. При пластификации каучуков изменяются температуры стеклования, определяющие переработку смесей, а также эластические и другие свойства вулканизатов.

В связи с понижением вязкости при введении пластификаторов уменьшаются затраты энергии при формовании резиновых смесей, снижаются температуры переработки и, следовательно, уменьшается опасность преждевременной вулканизации. Кроме того, уменьшение вязкости резиновой смеси позволяет увеличивать содержание в ней наполнителей и таким образом снижает ее стоимость.

Некоторые пластификаторы оказывают специфическое влияние на свойства резиновых смесей – повышают клейкость, уменьшают усадку при формовании и вулканизации. Введение пластификаторов существенно изменяет свойства вулканизатов и, в некоторых случаях, стойкость к набуханию в воде, негорючесть и др. В то же время при введении пластификаторов практически во всех случаях снижаются прочностные свойства, напряжения при удлинении и твердость резины.

Вещества, хорошо совмещающиеся с каучуками, понижающие их вязкость и температуру стеклования и улучшающие эластические свойства и морозостойкость резин, обычно относят к **собственно пластификаторам**.

Вещества, которые облегчают переработку, снижают температуру текучести и уменьшают вязкость резиновых смесей, а также сообщают некоторые специфические свойства резинам, но не влияют на их морозостойкость, обычно называют **мягчителями**.

Условием, определяющим возможность практического применения низкомолекулярного вещества в качестве пластификатора, явля-

ются его совместимость с полимером, т. е. способность растворяться в полимере с образованием истинного раствора.

При отсутствии взаимодействия полимера с пластификатором в случае достаточного различия параметров растворимости может наблюдаться их ограниченная совместимость, которая увеличивается с повышением температуры. Введение ограниченно совместимых пластификаторов в количествах существенно выше предела их совместимости приводит к выцветанию избыточного количества таких пластификаторов на поверхности полимеров и может оказывать существенное влияние на технологические свойства смесей и некоторые эксплуатационные свойства резин.

Пластификаторы (жирные кислоты, парафины и др.), обладающие ограниченной совместимостью с каучуком и иногда называемые «смазывающими» или межструктурными пластификаторами, или диспергаторами, играют существенную роль при получении резины. Так, при введении их в смесь уменьшается прилипание резиновых смесей к поверхности оборудования, облегчается формование и улучшается поверхность формованной резиновой смеси. В отдельных случаях такие пластификаторы облегчают диспергирование ингредиентов в каучуке.

Вследствие специфического влияния пластификаторов на свойства каучуков и резиновых смесей, не существует общего метода оценки эффективности их действия.

Поведение полярных и неполярных полимеров в присутствии пластификаторов различно. Если вводимые пластификаторы полярные или легко поляризуются и содержание их относительно невелико (не более 15 мас. % полимера), понижение (смещение) температуры стеклования полярных полимеров ΔT_c , в соответствии с правилом С. И. Журкова, пропорционально мольной доле введенного пластификатора:

$$\Delta T_c = kn,$$

где k – константа, зависящая от природы полимера; n – число молей пластификатора.

Понижение температуры стеклования является результатом взаимодействия полярных молекул пластификатора с полярными группами полимера. При этом каждая молекула пластификатора блокирует одну полярную группу полимера, экранируя их взаимодействие друг с другом. Таким образом, для одинакового снижения температуры стеклования необходимо ввести в полимер одинаковое число молей пластификатора.

Эта закономерность достаточно строго соблюдается лишь при использовании в качестве пластификаторов полярных низкомолекулярных веществ довольно простого строения.

В неполярных однородных по составу полимерах любое место цепи энергетически равноценно, и поэтому чем больше поглощено пластификатора, тем больше участков полимерных цепей будет исключено из взаимодействия друг с другом и тем легче перемещение сегментов макромолекул.

В этом случае справедливым оказывается правило Каргина – Малинского, согласно которому введение равных объемов различных пластификаторов понижает температуру стеклования на одну и ту же величину:

$$\Delta T_c = kc,$$

где k – константа, зависящая от природы полимера; c – объемная доля пластификатора.

Эти правила выполняются лишь для двух предельных случаев. Чаще всего (особенно для сополимеров) наблюдается отклонение от этих правил вследствие одновременного действия участков цепей системы, содержащих полярные и неполярные группы. Из этих правил, на первый взгляд, следует независимость пластификации от химической природы пластификатора. Однако по мере изучения влияния пластификаторов на стеклование различных полимеров было установлено, что эффект пластификации зависит от химической природы пластификатора, от размера и формы его молекул, вязкости и температуры стеклования.

Вещества, используемые в качестве пластификаторов, должны быть технически доступными (наличие сырьевой базы, освоенной технологии и др.) и обладать следующими общими свойствами:

- совместимостью с полимером;
- химической и термической стойкостью во всех процессах производства и при эксплуатации резиновых изделий;
- малой летучестью (низким парциальным давлением паров) и отсутствием неприятного запаха;
- минимальным изменением вязкости при изменении температуры;
- отсутствием токсичного действия;
- возможно меньшим влиянием на поведение ингредиентов резиновых смесей (не изменять длительность вулканизации, окраски светлоокрашенных резин и др.).

Важным требованием к пластификаторам является их низкая стоимость.

При производстве резиновых изделий желательно применять такие пластификаторы, которые бы в процессе переработки оказывали пластифицирующее действие и улучшали технологические свойства резиновых смесей, а в процессе вулканизации структурировались и практически не изменяли свойства вулканизата.

Так как действие пластификаторов различается в зависимости от природы полимера, то обычно пластификация в резиновых смесях и резинах определяется путем сравнения свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе данного каучука без пластификатора и с различным его содержанием.

Число продуктов, применяемых в качестве пластификаторов, очень велико. Большинство пластификаторов относятся к продуктам органического происхождения и имеет весьма сложный состав.

В резиновой промышленности наиболее распространена следующая классификация пластификаторов по их происхождению:

- продукты переработки нефти;
- продукты переработки каменного угля и горючих сланцев;
- продукты растительного происхождения;
- синтетические пластификаторы.

4.1. Продукты переработки нефти

Различные продукты переработки нефти – мазуты, гудроны, масла, нефтяной битум, парафины и церезины – являются наиболее распространенными мягчителями, применяемыми в резиновой промышленности. В зависимости от источника и способа получения, состава и физических свойств они существенно различаются по своему действию и применению в резиновых смесях.

Пластификаторы нефтяного происхождения принято характеризовать следующими физико-химическими показателями:

1. Вязкость – важнейший физико-химический показатель пластификатора, который оказывает влияние как на пластоэластические свойства резиновых смесей, так и на физико-механические показатели вулканизатов. Пластификаторы с меньшей вязкостью в большей степени пластифицируют каучук и сообщают резинам большую эластичность и меньшую твердость.

2. Температура застывания – определяется строением и количественным соотношением углеводородов, входящих в состав пластификаторов, а также их молекулярной массой. Пластификаторы с низкой температурой застывания более удобны для введения в каучуки в любое время года.

3. Температура вспышки – указывает на наличие в пластификаторе низкомолекулярных фракций. Пластификаторы с низкой температурой вспышки выделяют при переработке большое количество летучих углеводородов, что не желательно, т. е. предпочтительно использовать пластификаторы с высокой температурой вспышки.

4. Анилиновая точка – определяется по температуре начала расслоения смеси, состоящей из равных объемов нефтяного масла и анилина после их полной растворимости друг в друге при повышенной температуре.

4.1.1. Мазуты

Мазуты – это жидкие нефтепродукты, получаемые после отгонки из нефти легкокипящих бензиновой и керосиновой фракций и солярового масла. Они содержат в своем составе жидкие углеводороды жирного, ароматического и нафтенного рядов, полутвердые полициклические соединения (асфальтены), находящиеся в нефти в тонкодисперсном состоянии, азотистые основания и другие продукты. Состав и качество мазутов определяется составом нефти. Практически они подразделяются на парафинистые и непарафинистые. При введении в резиновые смеси на основе непредельных неполярных каучуков мазуты понижают вязкость, улучшают некоторые технологические свойства смесей и облегчают смешение каучуков с наполнителями. Вследствие переменного состава их влияние на физико-механические свойства резин достаточно различно и поэтому они не применяются при производстве ответственных изделий.

4.1.2. Гудроны

Гудроны – это некоторые высокомолекулярные вязкие остаточные продукты переработки нефти различного состава с преобладанием асфальтенов. Так как гудроны очень неудобны для непосредственного применения в качестве мягчителей, то путем окисления их превращают в битумы, которые довольно широко используются в резиновой промышленности.

4.1.3. Нефтяной битум (рубракс)

Черный смолообразный твердый продукт с температурой размягчения 125–135°C (марка А) и 135–150°C (марка Б), с содержанием асфальтена 32–40% и смол – 15–23%. При введении рубракса

вязкость резиновых смесей практически не меняется, но улучшается формование за счет уменьшения эластического восстановления и повышения каркасности смеси.

При содержании рубракса в резинах на основе непредельных неполярных каучуков до 10 мас. ч. их прочностные свойства практически не меняются, однако повышается твердость и снижается эластичность. В резиновые смеси, наполненные техническим углеродом, вводят 5–10 мас. ч. рубракса, который является разбавителем (так как уменьшается содержание каучука за счет дешевого продукта), при этом резинам придается стойкость к набуханию в воде. Существенным недостатком нефтяных битумов является необходимость дробления перед смешением. Разработаны выпускные формы нефтяных битумов в виде гранул, опудренных для предотвращения слипания техническим углеродом или каолином (марка АСМГ).

4.1.4. Нефтяные масла

Наиболее широкое применение в резиновой промышленности находят различные нефтяные масла – это жидкие продукты с различной вязкостью, отличающиеся по составу содержащихся в них углеводородов. Определение группового состава углеводородов производят различными методами (хроматография, селективное осаждение, по физическим свойствам – вязкости, плотности и коэффициенту преломления и др.). Широко применяется характеристика масел по анилиновой точке. Чем больше содержание в масле ароматических соединений, тем ниже будет температура расслоения и анилиновая точка (анилиновая точка для масел, в которых преобладают ароматические углеводороды, равна 35–50°C, а для масел с преобладанием парафиновых углеводородов – выше 85°C).

Некоторые характеристики наиболее применяемых нефтяных масел приведены в табл. 7.

Для масла ПН-6 анилиновая точка составляет 55–67°C, для пластар 20К – 30–50°C, т. е. ароматических углеводородов больше в пластаре 20К. Для вазелинового масла анилиновая точка равна 75–82°C, а для стабильла-18 – в пределах 104°C.

Нефтяные масла, различающиеся по групповому составу, отличаются по своему действию в резинах.

Ароматические углеводороды, как правило, хорошо совмещаются с ненасыщенными неполярными каучуками (СКИ, СКД, БСК), умеренно понижают вязкость резиновых смесей, увеличивают их клейкость,

незначительно изменяют прочностные свойства вулканизатов даже при большом (до 30 мас. ч.) содержании. Однако эти масла уменьшают эластические свойства резин, особенно при низких температурах, повышают теплообразование при многократных деформациях, а также изменяют окраску, поэтому их нельзя применять в цветных резинах. Ароматические масла широко используются при производстве маслосодержащих каучуков и как разбавители резиновых смесей.

Таблица 7
Основные характеристики нефтяных масел

Показатели	Вазелиновое масло	Стаби- лойл-18	Стабил- пласт-62	Нетоксол	ПН-6
Плотность, кг/м ³	875–890	890–900	860–880	855–880	960–980
Вязкость при 100°C, сСт	2	11	5	–	30–35
Температура, °C застывания вспышки	< –20 120	–15 218	–15 198	< –10 > 180	< 36 > 230
Содержание фракций, % – парафино- нафтяных – ароматиче- ских:	67–73	75	82,5	80	10–12
легких	7–19	14	10	11	18–20
средних	8–10	8	7	8	55–65
тяжелых	2–10	1	–	–	3–5
– смол	1–2	2	0,5	1	4–8

Масла с преобладанием парафиновых углеводородов имеют ограниченный предел совместимости с каучуками общего назначения и при введении в больших количествах (20 мас. ч.) понижают прочностные свойства резин. Кроме того, они способствуют снижению вязкости и уменьшению клейкости резиновых смесей, улучшению эластических свойств резин при пониженных температурах и снижению теплообразования при динамических нагрузках. Следует отметить, что эти масла, как правило, не вызывают изменения окраски цветных резин.

Масла с преобладанием нафтеновых углеводородов по своему действию в резинах занимают промежуточное положение между парафинами и ароматическими маслами.

4.1.5. Парафины и церезины

Парафины и церезины – это предельные высокомолекулярные углеводороды нефти, выкристаллизовывающиеся при охлаждении парафинистых дистиллятов. Температура плавления парафинов выше 50°C, церезинов – выше 57°C. Парафины и церезины легкоплавкие кристаллические продукты светлой окраски. Они очень ограниченно (до 2–3 мас. %) совмещаются с каучуками общего назначения. Используются в резинах в качестве физических антиозанантов, а также для уменьшения прилипания резиновых смесей к металлическим поверхностям оборудования. При повышенном содержании существенно снижают клейкость резиновых смесей и физико-механические свойства резин. При очистке масел от высокомолекулярных предельных углеводородов получают петролатум – смесь парафина, церезина и масел (до 50 мас. %), который широко применяется в резиновых смесях вместо парафина и церезина (до 3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука).

4.1.6. Хлорпарафины

К продуктам переработки нефти относятся также хлорпарафины – продукты хлорирования парафиновых углеводородов с различным содержанием хлора.

Хлорпарафины с содержанием хлора около 25 мас. % (жидкий ХП-333) хорошо совмещаются с бутадиеннитрильными и хлоропреновыми каучуками, уменьшают вязкость резиновых смесей, а также повышают морозостойкость и эластичность резин на их основе.

Хлорпарафины с содержанием хлора не менее 70 мас. % (твердые ХП-1100) применяются в резинах на основе каучуков общего назначения, бутадиеннитрильных и хлоропреновых каучуков для повышения их негорючести.

4.2. Продукты переработки каменного угля и горючих сланцев

Каменноугольные смолы представляют собой смесь твердых и жидких углеводородов, в которых диспергировано значительное

количество свободного углерода (12–30 мас. %). Их получают как побочный продукт коксования углей.

Эти смолы при введении в резиновые смеси растворяют серу, задерживая таким образом ее выцветание на поверхность. Они обычно содержат некоторое количество замещенных фенолов, благодаря чему смеси достаточно стойки против старения. Смолы окрашивают резины в темно-бурый цвет и поэтому пригодны только для темных резин.

Из-за переменного состава, плохих технологических свойств (неудобство дозирования), а также возможного присутствия канцерогенных примесей, эти смолы редко применяются в резиновой промышленности.

Наиболее широкое распространение из продуктов переработки каменного угля получили инден-кумароновые смолы – продукты полимеризации непредельных соединений ксилольной фракции (температура кипения 160–180°C) – кумарона, индена, стирола и их гомологов (КИС, СИС).

В зависимости от степени и условий полимеризации получают продукты различной окраски с температурой плавления от 60 до 140°C. В резиновой промышленности применяют смолы с температурой размягчения 90, 80, 70°C (соответственно типы Г, Д, Е). Введение инден-кумароновых смол существенно повышает клейкость резиновых смесей, их адгезию к металлам и тканям. С понижением температуры размягчения смол уменьшается вязкость резиновых смесей при одинаковом содержании смолы и ухудшаются физико-механические свойства вулканизатов. Смолы, особенно низкомолекулярные, являются непредельными продуктами, поэтому присоединяют серу и несколько замедляют процесс вулканизации. При содержании до 5 мас. ч. являются разбавителями резиновых смесей на основе каучуков общего назначения.

Аналогичны по действию инден-кумароновым смолам жидкие стирольно-инденные смолы – побочные продукты при переработке кубовых остатков сырого бензола (смола ТФД), а также твердые нефтеполимерные смолы – продукты полимеризации стирола, индена, кумарона и их гомологов, содержащихся в углеводородных фракциях пиролиза нефтяного сырья. Эти продукты наряду с инден-кумароновыми смолами используются для повышения клейкости резиновых смесей.

4.3. Продукты растительного происхождения

Из продуктов растительного происхождения в резиновой промышленности применяются канифоль, сосновая смола, а также некоторые растительные масла и продукты их переработки.

4.3.1. Канифоль

Канифоль – это прозрачная хрупкая стеклообразная масса с температурой размягчения 60–70°C, получаемая в остатке после отгонки легколетучих продуктов из живицы (сосновой смолы).

По химическому составу канифоль представляет собой смесь изомерных смоляных кислот, имеющих общую формулу $C_{20}H_{30}O_2$ и небольшого количества (6–8 мас. %) нейтральных продуктов. В состав канифоли входят абиетиновая, декстропимаровая и другие кислоты, отличающиеся положением двойных связей в структуре.

При введении в резиновые смеси до 5 мас. ч. канифоли уменьшается их вязкость, существенно повышается клейкость и, вследствие ее кислого характера, замедляется подвулканизация. В присутствии канифоли улучшается диспергирование порошкообразных ингредиентов и сохраняются высокие эластические и динамические свойства резин.

Благодаря наличию сопряженных двойных связей канифоль легко окисляется и способствует окислению каучука и резины. Для устранения этого недостатка канифоль подвергают гидрированию или диспропорционированию, в результате чего образуются ароматические и полностью насыщенные соединения.

Модифицированная (гидрированная или диспропорционированная) канифоль не ускоряет старение каучука и резины и широко применяется в качестве эмульгатора при производстве синтетических каучуков эмульсионной полимеризации.

4.3.2. Сосновая смола

Сосновая смола получается в виде остатка при сухой перегонке сосновой древесины. При этом все примеси, кипящие ниже 150°C, должны быть отогнаны. Смола представляет собой вязкую темную жидкость, в состав которой входят жирные и смоляные кислоты, нейтральные высокомолекулярные вещества (пек) и др.

Введение сосновой смолы в резиновые смеси существенно снижает их вязкость и повышает клейкость. Благодаря высокому содержанию кислых продуктов она замедляет подвулканизацию и задерживает вулканизацию.

Ввиду неоднородного переменного состава применение сосновой смолы в резиновых смесях уменьшается. Однако она широко применяется при получении регенерата.

4.3.3. Фактисы

Фактисы – продукты взаимодействия растительных непредельных масел (льняного, сурепного и др.) с серой или хлористой серой. В состав серных фактисов входит до 25% серы, а хлорсерных – до 15% хлористой серы. При взаимодействии серы или хлористой серы с непредельными маслами происходит их структурирование с образованием мягких эластичных продуктов темной (в случае взаимодействия с серой) или светлой (в случае взаимодействия с хлористой серой) окраски, поэтому фактисы рассматривают как эластичные наполнители. При введении фактисов в резиновые смеси увеличивается их каркасность и уменьшается усадка, что приводит к улучшению процессов переработки. Применение фактисов позволяет получать резины с очень низкой твердостью (до 30 усл. ед. по Шору А) и малой плотностью.

Используются для получения пищевых резин, непосредственно контактирующих с пищевыми продуктами, например, в доильных аппаратах, а также в эбонитовых смесях для снижения усадки эбонита при вулканизации.

4.3.4. Жирные кислоты

Жирные кислоты получают омылением растительных масел и животных жиров, представляющих собой триглицериды различных жирных кислот – стеариновой, олеиновой и др.

Стеариновая кислота ($C_{17}H_{35}COOH$) – порошок или хлопья белого, серого или светло-кирпичного цвета с температурой плавления $69^{\circ}C$ и плотностью $850\text{--}990\text{ кг/м}^3$.

Олеиновая кислота (цис-олеиновая, $C_{17}H_{33}COOH$) – бледно-желтая или желто-красная жидкость с температурой плавления $14^{\circ}C$ и плотностью $890\text{--}910\text{ кг/м}^3$.

В резиновых смесях жирные кислоты с углеводородным радикалом $C_{13}\text{--}C_{21}$ являются активаторами вулканизации, а также способствуют лучшему диспергированию порошкообразных ингредиентов, что обусловлено дифильным характером их молекул и поверхностно-активными свойствами.

Жирные кислоты, особенно предельные, весьма незначительно растворимы в каучуках, склонны к выцветанию на поверхности, их содержание в резиновых смесях составляет 0,5–3 мас. ч. При введении жирных кислот уменьшается вязкость и улучшается обрабатываемость резиновых смесей.

Непредельные жирные кислоты (например, олеиновая) способствуют ускорению старения резин, поэтому их рекомендуется вводить в синтетические каучуки, которые менее подвержены старению.

Жирные кислоты растительного и животного происхождения заменяются синтетическими продуктами, полученными окислением парафинов (фракция $C_{17}-C_{20}$). Для того, чтобы эффект действия синтетических жирных кислот (СЖК) был аналогичен эффекту действия природных кислот, в них не должны содержаться примеси азо- и дикарбоновых кислот, а также примеси фракций $C_{10}-C_{13}$, которые снижают качество СЖК.

Широкое распространение в резиновой промышленности находят соли жирных кислот. Водорастворимые соли (натрия, калия, аммония, триэтаноламина) используются в производстве изделий из латексов в качестве эмульгаторов и диспергаторов ингредиентов, а также для образования пены при производстве латексной губки.

Не растворимые в воде соли (стеараты кальция, цинка и других) используются в качестве активаторов вулканизации, а также антиадгезивов, препятствующих слипанию формованных заготовок из резиновых смесей в процессе переработки. Растворяясь при повышенных температурах в резиновых смесях, такие соли (особенно стеарат цинка) не уменьшают прочности связи между элементами в многослойных резиновых изделиях.

4.4. Синтетические пластификаторы

В резиновых смесях в качестве пластификаторов, понижающих температуру стеклования каучуков и повышающих морозостойкость резин (особенно на основе полярных каучуков), находят применение различные синтетические продукты, в основном, сложные эфиры. При введении их в резиновые смеси снижаются вязкость смеси и прочностные свойства вулканизатов.

Синтетические пластификаторы различаются по совместимости с каучуками, летучести, эффекту влияния на температуру стеклования, вязкости и прочностным свойствам различных смесей и резин. Для изделий, эксплуатирующихся при повышенной температуре, необходимо применять пластификаторы с меньшей летучестью, которая может характеризоваться парциальным давлением паров при 150°C . Эфиры, полученные на основе алифатических кислот, в большей степени понижают температуру стеклования, чем эфиры на основе ароматических кислот и фосфатов. Фосфаты придают резинам негорючесть.

Наиболее распространенными синтетическими пластификаторами, применяемыми в резиновой промышленности, являются дибутилфталат, дибутилсебагинат, трикрезилфосфат и др.

Дибутилфталат (ДФ) – жидкость с $T_{\text{кип}} \approx 340^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \approx -40^\circ\text{C}$.

Дибутилсебагинат (ДС) – жидкость с $T_{\text{кип}} = 344^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = -12^\circ\text{C}$. Это самый эффективный пластификатор из класса сложных эфиров, однако он имеет высокую стоимость.

Диоктилсебагинат (ДОС) – жидкость с $T_{\text{кип}} \approx 386^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \approx -60^\circ\text{C}$.

Трикрезилфосфат (ТКФ) – жидкость с $T_{\text{кип}} \approx 430^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \approx -36^\circ\text{C}$. Используют в негорючих резинах.

Все более широкое распространение находят эфиры на основе синтетических жирных кислот (фракции C_5 – C_9) и гликолей (например, диэтиленгликоля), которые по эффективности не уступают себагинатам и имеют меньшую стоимость.

Большой интерес представляют пластификаторы, снижающие вязкость резиновых смесей, но структурирующиеся в процессе вулканизации и поэтому незначительно уменьшающие прочностные свойства и не вымываемые из резин. К таким пластификаторам можно отнести жидкие каучуки, полидиены, олигоэфиракрилаты.

Полидиены (жидкие каучуки) – это продукты полимеризации высших непредельных углеводородов (например, пиперилена) с олефинами (например, бутиленом), которые существенно улучшают технологические свойства резиновых смесей.

Олигоэфиракрилаты (ОЭА) – это олигомерные сложные и простые эфиры с концевыми и регулярно чередующимися акриловыми группами (например, полученные при конденсации фталевого ангидрида, бутиленгликоля и метакриловой кислоты) с молекулярной массой от 300 до 1500. Будучи полярными, ОЭА хорошо совмещаются с полярными каучуками (бутадиен-нитрильным, хлоропреновым), снижают вязкость резиновых смесей и улучшают их технологические свойства. В процессе вулканизации возможна полимеризация ОЭА, которая может приводить к модификации свойств резин (повышение твердости, напряжений при удлинении, сопротивление раздиру).

В промышленности в качестве пластификаторов могут применяться алкилфенолформальдегидные смолы (АФФС), являющиеся продуктами конденсации фенолов и альдегидов различного строения. Данные пластификаторы увеличивают клейкость резиновых смесей.

Такие АФФС, как рубрезин, корезин, увеличивают клейкость резиновых смесей без ухудшения прочностных свойств резин. Их дозировка в рецептурах резиновых смесей (5–10 мас. ч.), а в рецептуре клеевых смесей до 20 мас. ч.

4.5. Выбор пластификаторов для различных каучуков

Выбор типа и содержания пластификаторов в резиновых смесях осуществляется в каждом отдельном случае в зависимости от назначения резины, природы каучука и его вязкости, степени наполнения резиновых смесей и характера наполнителей.

Следует учитывать, что при введении больших количеств пластификаторов ухудшаются механические свойства резин, особенно при повышении температуры. Для обеспечения разнообразных требований, предъявляемых к резиновым смесям и вулканизатам, а также для снижения их стоимости широко применяются композиции пластификаторов.

При введении пластификаторов в кристаллизующиеся каучуки (НК, СКИ, ХПК) существенно уменьшается их кристаллизруемость, что сказывается на прочностных свойствах резин. Поэтому обычно для облегчения смешения и формования резиновых смесей и придания им специальных свойств (повышения или понижения клейкости и др.) в них вводят небольшие количества пластификаторов (до 10 мас. %).

В резинах на основе неполярных каучуков используются, как правило, пластификаторы нефтяного происхождения, а в резинах на основе полярных каучуков (ХПК, БНК и др.) – синтетические пластификаторы на основе сложных эфиров, которые повышают морозостойкость резин и улучшают технологические свойства резиновых смесей. Содержание пластификаторов в высоковязких каучуках может быть до 30 и более мас. ч. При выборе пластификаторов для каучуков с малой непредельностью (БК, СКЭПТ) следует учитывать, что ненасыщенные соединения сильно замедляют, а в некоторых случаях полностью подавляют вулканизацию этих каучуков. Из продуктов переработки нефти наиболее широкое применение в смесях на основе этих каучуков находят индустриальное масло, стабиллоил-18, а также парафин. Для повышения морозостойкости и повышения эластичности можно применять диоктилсебацат. При выборе пластификаторов для СКЭП необходимо учитывать возможное влияние пластификатора на скорость пероксидной вулканизации. В резиновых смесях на основе этого каучука применяются специально синтезируемые пластификаторы – алкилбензолы и полиэтиленгликоль с молекулярной массой около 4000.

В резиновых смесях на основе термостойких каучуков (акрилатных, силоксановых, фторкаучуках) пластификаторы обычно не применяются, так как снижают теплостойкость. Для улучшения технологических свойств таких полимеров можно пользоваться низкомолекулярными (жидкими) каучуками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: ЭКСИМ, 2000. – 287 с.
2. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. техн. акад., 2003. – 871 с.
3. Асошник, И. А. Производство резиновых технических изделий / И. А. Асошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова. – Воронеж: Воронеж. гос. техн. акад., 2007. – 972 с.
4. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев. – М.: Химия, 1978. – 528 с.
5. Справочник резинщика: материалы резинового производства. – М.: Химия, 1971. – 607 с.
6. Федюкин, Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
7. Овчаров, В. И. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров, М. В. Бурмистр, В. А. Тютин и др. – М.: САНТ-ТМ, 2001. – 400 с.
8. Щербина, Е. И. Структура и свойства резин / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская. – Минск: БГТУ, 2004. – 135 с.
9. Куперман, Ф. Е. Новые каучуки для шин: приоритетные требования: методы оценки / Ф. Е. Куперман. – М.: НИИШП, 2005. – 329 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1. ВУЛКАНИЗАЦИЯ И ВУЛКАНИЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ.....	4
1.1. Вулканизирующие агенты	15
1.2. Ускорители серной вулканизации.....	28
1.3. Активаторы вулканизации	48
1.4. Замедлители подвулканизации.....	49
2. ПРОТИВОСТАРИТЕЛИ.....	51
2.1. Амины.....	64
2.2. Замещенные фенолы	66
2.3. Продукт конденсации ацетона с анилином	67
2.4. Производные тиомочевины	68
2.5. Эфиры фосфористой кислоты	68
2.6. Физические противостарители	69
3. НАПОЛНИТЕЛИ.....	70
3.1. Технический углерод.....	72
3.2. Минеральные (неорганические) наполнители	85
3.3. Органические наполнители	93
4. ПЛАСТИФИКАЦИЯ КАУЧУКОВ И ПЛАСТИФИКАТОРЫ	96
4.1. Продукты переработки нефти	99
4.2. Продукты переработки каменного угля и горючих сланцев	103
4.3. Продукты растительного происхождения.....	104
4.4. Синтетические пластификаторы	107
4.5. Выбор пластификаторов для различных каучуков	109
ЛИТЕРАТУРА	110

Учебное издание

Шашок Жанна Станиславовна
Касперович Андрей Викторович

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Тексты лекций

Редактор *В. И. Пунтус*
Компьютерная верстка *Д. С. Семижен*

Подписано в печать 12.01.2009. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 6,7.
Тираж 75 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.